Über den Lösungszustand von Aluminium- und Galliumtrichlorid in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

Astrid Wietelmann

Über den Lösungszustand von Aluminium- und Galliumtrichlorid in nichtwäßrigen Lösungsmitteln

DISSERTATION

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Astrid Wietelmann

aus Schongau

November 1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.1986

Ein herzliches Dankeschön

meiner Familie

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554808_0023

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1983 bis Juni 1986 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. H. Nöth

durchgeführt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Nöth, danke ich herzlich für seine engagierte Anleitung zu selbständigem wissenschaftlichem Arbeiten und für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis.

All meinen Freunden und Kollegen am Institut, die auf recht unterschiedliche Weise zum Entstehen der vorliegenden Arbeit beitrugen, möchte ich an dieser Stelle sehr herzlich danken.

Für die ausgezeichnete Zusammenarbeit am "WP 200" gilt mein besonderer Dank Herrn Dipl. Chem. P. Kölle.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth, Herrn Dr. D. Männig und Herrn Dipl. Chem. W. Rattay gebührt Dank für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.

Frl. G. Gehr unterstützte mich engagiert im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums.

Frl. S. Korz sei mein Dank für die zeitweilige experimentelle Unterstützung ausgesprochen.

Den Mitgliedern der analytischen und spektroskopischen Abteilungen danke ich für die Durchführung der Analysen und Messungen.

Für anregende Diskussionen danke ich Herrn Dipl. Chem. P. Kölle, Herrn Dr. D. Männig, Herrn Dr. W. Storch und Herrn Dr. U. Wietelmann, dem ich darüber hinaus auch für das Korrekturlesen der Arbeit danke.

Nicht unerwähnt soll auch die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft bleiben.

INHALTSVERZEICHNIS

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2.	Untersuchungen an Aluminium- und Galliumtrichlorid in protonenaktiven Lösungsmitteln: Ethanol, 1,2-Ethandiol und Pyrrol	10
2.1	Literaturübersicht	10
2.2	Aluminium- und Galliumtrichlorid in Alkoholen	13
2.2.1	Das System $AlCl_3$/Ethanol	13
2.2.2	Das System $GaCl_3$/Ethanol	23
2.2.3	Aluminium- und Galliumtrichlorid und 1,2-Ethandiol	25
2.3	Aluminiumtrichlorid und Pyrrol	27
3.	Untersuchungen an Aluminium- und Galliumtrichlorid in Ethern	29
3.1	Literaturübersicht	29
3.2	Aluminium- und Galliumtrichlorid in einfachen Ethern	31
3.2.1	Das System $GaCl_3$/Diethylether	31
3.2.2	Das System $GaCl_3$/THF	32
3.2.3	Das System $AlCl_3$/Diisopropylether	32
3.2.4	Das System $AlCl_3$/tert.-Butyl-methylether	35
3.2.5	Die Systeme $AlCl_3$/Monoglyme und $GaCl_3$/Monoglyme	38
3.2.5.1	Röntgenstrukturanalyse von $[GaCl_2(C_4H_{10}O_2)_2]^+ GaCl_4^-$, cis-Dichloro,bis(monoglyme)gallium(III) Tetrachlorogallat(III), 3.1	40
3.2.6	Das System $GaCl_3$/Diglyme	42
3.2.7	Die Systeme $AlCl_3$/1,4-Dioxan und $GaCl_3$/1,4-Dioxan	43
3.2.8	Das Verhalten von $AlCl_3$ gegen Kronenether	43
4.	Untersuchungen an Aluminium- und Galliumtrichlorid in Estern: Essigsäuremethyl-, -ethyl- und -phenylester	46
4.1	Einleitung	46
4.2	Aluminium- und Galliumtrichlorid in Essigsäuremethylester	47
4.3	Aluminium- und Galliumtrichlorid in Essigsäureethylester	51

4.4	Aluminium- und Galliumtrichlorid in Essigsäurephenylester	53
4.5	Addukte von $AlCl_3$ mit Essigestern	56
4.5.1	NMR-Spektren	57
4.6	Zusammenfassung der Ergebnisse	59
5.	Umsetzungen von Aluminium- und Galliumtrichlorid mit Diethylcarbonat und Ethylencarbonat	61
5.1	Einleitung	61
5.2	$AlCl_3$ und Diethylcarbonat (CAD)	61
5.3	$GaCl_3$ und Diethylcarbonat (CAD)	64
5.4	Umsetzungen von $AlCl_3$ und $GaCl_3$ mit Ethylencarbonat	65
5.5	Zusammenfassung der Ergebnisse	67
6.	Untersuchungen an Aluminium- und Galliumtrichlorid-Lösungen in Ketonen: Aceton, Ethyl-, Isopropyl- und tert.-Butyl-methylketon	68
6.1	Vorbemerkung	68
6.2	Aluminiumtrichlorid in Ketonen	69
6.2.1	Lösungen von $AlCl_3$ in Aceton	69
6.2.2	Lösungen von $AlCl_3$ in Ethyl-methylketon	71
6.2.3	Lösungen von $AlCl_3$ in Isopropyl-methylketon	72
6.2.4	Lösungen von $AlCl_3$ in tert.-Butyl-methylketon	74
6.3	Lösungen von $GaCl_3$ in Aceton und Ethyl-methylketon	75
6.4	Addukte von $AlCl_3$ mit Ketonen	77
7.	Untersuchungen an Aluminium- und Galliumtrichlorid-Lösungen in N,N,N′,N′-Tetramethylharnstoff und Hexamethylphosphorsäuretriamid	79
7.1	Vorbemerkung	79
7.2	Untersuchungen in N,N,N′,N′-Tetramethylharnstoff (TMH)	80
7.2.1	$AlCl_3$/TMH	80
7.2.2	Röntgenstrukturanalyse des Aluminiumtrichlorid-Tetramethylharnstoff-Adduktes, 7.1	84
7.2.3	Lösungen von $GaCl_3$ in TMH	86
7.3	Untersuchungen von $AlCl_3$- und $GaCl_3$-Lösungen in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)	86
7.4	Zusammenfassung	89

EXPERIMENTELLER TEIL

Versuchsbedingungen, Meß- und Analysemethoden 90

Versuche zu Kapitel 2 97

Versuche zu Kapitel 3 108

Versuche zu Kapitel 4 120

Versuche zu Kapitel 5 132

Versuche zu Kapitel 6 137

Versuche zu Kapitel 7 145

8. Zusammenfassung 150

Literaturverzeichnis 155

Lebenslauf 161

Verwendete Abkürzungen:

R, R′	: Alkyl, Aryl
Me	: Methyl
Et	: Ethyl
^{i}Pr	: Isopropyl
^{t}Bu	: tert.-Butyl
Ph	: Phenyl
Abb.	: Abbildung
RT	: Raumtemperatur
Std	: Stunden
Min.	: Minuten
s	: Singulett
d	: Dublett
t	: Triplett
q	: Quartett
sept	: Septett
m	: Multiplett
ber.	: berechnet
gef.	: gefunden
IR	: Infrarot
NMR	: magnetische Kernresonanz
DK	: Dielektrizitätskonstante
Schmp.	: Schmelzpunkt
ÖV	: Ölpumpenvakuum (ca. 0.01 Torr)
Zers.	: Zersetzungspunkt

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Um in der Chemie übersichtliche Verhältnisse zu erzielen, wird die überwiegende Zahl der chemischen Reaktionen in homogener Lösung durchgeführt. Somit ist die Konstitutionsaufklärung der in Lösung vorliegenden Teilchen eine entscheidende Voraussetzung für das Verständnis des Reaktionsverhaltens. Schwingungsspektroskopische, elektronenspektroskopische, elektrochemische und andere Methoden gestatten Einblick in den Lösungszustand. Weiterhin kommt in diesem Zusammenhang der NMR-Spektroskopie, insbesondere für organische Verbindungen, eine entscheidende Bedeutung zu. Mit der Entwicklung der Multikernresonanz-Spektroskopie konnte diese Methode auch im Bereich der anorganischen Chemie erfolgreich eingesetzt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausnahmslos mit dem Verhalten von Aluminium- und Galliumtrichlorid in organischen Lösungsmitteln. Sowohl Aluminium als auch Gallium, die ebenso wie Bor der 3. Hauptgruppe des PSE angehören, verfügen im Gegensatz zu diesem über freie d-Orbitale, womit sich ihnen zusätzliche Koordinationsmöglichkeiten eröffnen. Während das Bor-Atom in den Borhalogeniden trigonal-planar koordiniert vorliegt und daher als sp^2-hybridisiert anzusehen ist, dimerisieren die Trihalogenalane und -gallane mit Halogen = Cl, Br und I in der Gasphase und in Lösung über Anionenbrücken. Die Zentralatome sind somit tetrakoordiniert [1]. Eine Ausnahme bilden die Fluoride EF_3 (E = Al, Ga), die in einem Ionengitter auftreten und daher praktisch in allen Solventien unlöslich sind. Auch $AlCl_3$ liegt im festen Zustand in einem Ionenverband vor, d. h. jedes Al-Atom ist von sechs Cl-Ionen umgeben. $AlCl_3$ bildet wie auch die übrigen Halogenide wäßrige und nichtwäßrige Lösungen, wobei mittels NMR-Spektroskopie die in Lösung vorliegenden Teilchen direkt erfaßbar sind.

Über die Möglichkeiten, die ^{27}Al-NMR-Untersuchungen von Aluminiumverbindungen in Lösung eröffnen, sowie einige Beispiele aus ^{71}Ga-NMR-Untersuchungen berichten J. W. Akitt [2], Hinton und Briggs [3], F. W. Wehrli [4] und in jüngster Zeit J. J. Delpuech [5]. Im Folgenden werden zunächst die NMR-spektroskopischen Eigenschaften dieser beiden Kerne besprochen, da sich die NMR-Spektroskopie als Sonde zur Aufklärung der Chemie dieser Elemente in Lösung besonders gut eignet und im Rahmen dieser Arbeit die Hauptanalysemethode darstellt.

Sowohl Aluminium als auch Gallium besitzen magnetisch aktive Isotope: ^{27}Al, ^{69}Ga und ^{71}Ga; diese zeigen relativ niedrige Quadrupolmomente und sind durch hohe Detektionsempfindlichkeit und einen großen Bereich der chemischen Verschiebung charakterisiert. Aluminium besitzt als Reinelement besonders günstige Voraussetzungen für NMR-Studien. ^{71}Ga wird aufgrund seiner höheren Empfindlichkeit und der geringeren relativen Linienbreite gegenüber ^{69}Ga bei NMR-Untersuchungen bevorzugt. Tabelle 1.1 enthält die wichtigsten kernmagnetischen Eigenschaften der drei genannten Isotope.
Das relativ kleine Kernquadrupolmoment des ^{27}Al-Isotops führt in Verbindung mit der hohen Spinquantenzahl zu vergleichsweise großen relativen Peakhöhen. So gelingt es, auch verdünnte Lösungen (~0,01 M) zu vermessen und dennoch ein ausreichendes Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen. Die Breite eines NMR-Signals kann allerdings infolge des Quadrupolmomentes - in Abhängigkeit von der Symmetrie des Zentralatoms, die durch die Art und Anordnung der Liganden bedingt ist - von wenigen Hertz bis hin zu mehreren Kilohertz reichen. Gegebenenfalls verschwindet das Signal daher in der Basislinie. Dieser negative Effekt der Quadrupolrelaxation wird aber durch die aus der Linienbreite zusätzlich erhaltene Information über die Molekülsymmetrie aufgewogen.

Tab. 1.1: Kernmagnetische Eigenschaften von ^{27}Al, ^{69}Ga und ^{71}Ga 6)

Isotop	Kernspin I	nat. Häufigkeit (%)	Resonanzfrequenz bei 4.7 T	ele. Quadrupolmoment (10^{28} m^2)	Empfindlichkeit/^{13}C
^{27}Al	5/2	100	52.130	0.149	1170
^{69}Ga	3/2	60.4	48.03	0,178	237
^{71}Ga	3/2	39.4	61.01	0.112	319

Obwohl die Kernquadrupolmomente von ^{71}Ga und ^{27}Al vergleichbare Werte zeigen , sprechen die ^{71}Ga-Linienbreiten wesentlich empfindlicher auf die Koordinationsgeometrie an. Der Grund hierfür liegt in der niedrigeren Spinquantenzahl I des ^{71}Ga-Isotops. Die Linienbreite eines NMR-Signals hängt nach Gleichung (1.1) von der transversalen Relaxationszeit T_2 ab.

$$\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \qquad (1.1)$$

Neben T_2 beeinflußt auch die longitudinale Relaxationszeit T_1 die Linienbreite. In Flüssigkeiten sind T_1 und T_2 annähernd gleich und es gilt:

$$\frac{1}{T_{1q}} = \frac{1}{T_{2q}} = \frac{3\pi^2}{10} \; \frac{2I + 3}{I^2(2I - 1)} \left[1 + \frac{\eta}{3}\right]^2 \left[\frac{e^2qQ}{h}\right]^2 \tau_c \qquad (1.2)$$

Wie der Gleichung (1.2) zu entnehmen ist, bewirkt der Term $\frac{2I+3}{I^2(2I-1)}$, daß die Relaxationsrate des ^{71}Ga-Isotops etwa das Vierfache der von ^{27}Al beträgt. Die Korrelationszeit τ_c zeigt ebenfalls beträchtlichen Einfluß auf die Linienbreite, da mit

$$\tau_c \propto \eta a^3 \qquad (1.3)$$

sowohl die Viskosität η als auch der Molekülradius a eingehen und somit z. B. durch erhöhte Viskosität der Meßlösung die Relaxationszeit verkleinert und dadurch die Linienbreite erhöht wird.

Scharfe Linien zeigen eine hohe Symmetrie, - z. B. O_h oder T_d - der den ^{27}Al- bzw. ^{71}Ga-Kern umgebenden Substituenten an. Eine wichtige Konse-

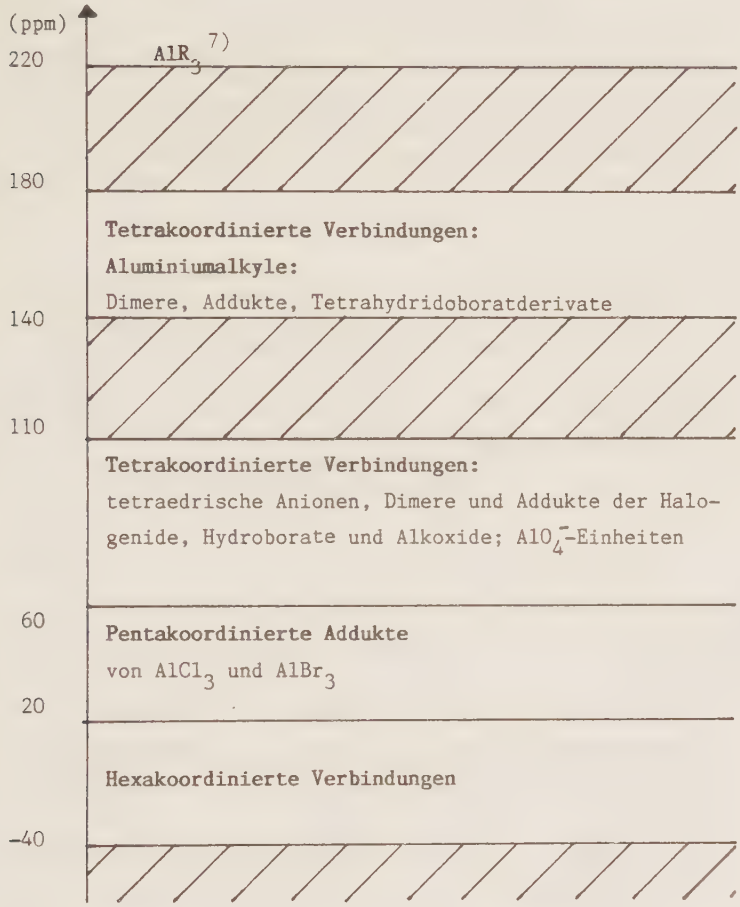
quenz ist, zumindest für die ^{27}Al-NMR-Spektroskopie, daß tetra- und hexakoordinierte von drei- und fünffach koordinierten Al(III)-Verbindungen auch über ihre Linienbreiten unterschieden werden können.

Die nachfolgende Tabelle zeigt Beispiele für Linienbreiten und chemische Verschiebungen von A l u m i n i u m v e r b i n d u n g e n.

Tab. 1.2: Linienbreiten und chemische Verschiebungen ausgewählter Aluminiumverbindungen[5)]

Komplexe	Lösungsmittel	δ ^{27}Al	Linienbreiten(Hz)
Al^iBu_3	C_6H_6	220	6000
$Al(BH_4)_2{}^iBu$	C_6H_6	155	1000
Al_2Cl_6	C_6H_6	98	185
$AlCl_3 \cdot OEt_2$	C_6H_6	98	182
$AlCl_3 \cdot OEt_2$	Et_2O	105	145
$[Al(O^iPr)_3]_4$	C_6H_6	118	500
$AlCl_4^-$	MeCN	102	33
$AlCl_4^-$	THF	102	6
$AlCl_4^-$	CH_2Cl_2	102.4	15
$[Al(HMPT)_4]^{3+}$	$MeNO_2$	34	5
$[AlCl_2(DMF)_2]^+$	$MeNO_2$	79.4	63
$AlCl_3 \cdot 2THF$	CH_2Cl_2 - THF	63	240 - 500
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	H_2O	0 (Ref.)	2.5 - 40
$[Al(DMF)_6]^{3+}$	DMF	-1.6	39
$[Al(MeCN)_6]^{3+}$	MeCN	-34	20
$[Al(DMSO)_6]^{3+}$	$MeNO_2$	1.7	5.5

Abb. 1.1: Diagramm der ^{27}Al-NMR-Verschiebung. Als Referenz wird $Al(H_2O)_6^{3+}$ verwendet, positive Shifts liegen tieffeld.



Wie der Tabelle 1.2 und der Abbildung 1.1 zu entnehmen ist, liegen die Resonanzen hexakoordinierter Al-Spezies zwischen -40 und +20 ppm, wobei die meisten hochfeld vom $[Al(H_2O)_6]^{3+}$-Referenzsignal lokalisiert sind. Tetrakoordinierte Verbindungen findet man in zwei getrennten Bereichen: a) zwischen 60 - 110 ppm und b) zwischen 140 - 180 ppm. Für das Auftreten in Bereich a) oder b) ist der Substituent entscheidend.

Drei- und fünffach koordinierte Al-Verbindungen lassen sich nicht ohne weiteres in bestimmte Bereiche einordnen. Verallgemeinernd läßt sich aber sagen, daß die pentakoordinierten Addukte der Aluminiumhalogenide $AlCl_3$ und $AlBr_3$ zwischen +35 und +63 ppm liegen. Al^iBu_3, ein Vertreter für dreifach koordiniertes Aluminium, zeigt im ^{27}Al-NMR-Spektrum ein Signal bei 220 ppm. Das ^{27}Al-NMR-Signal von $AlMes_3$ liegt dagegen bei 101 - 108 ppm [8].

Der Bereich der chemischen Verschiebung für Gallium umfaßt zur Zeit etwa 1400 ppm, wobei ebenso wie bei Aluminium tetrakoordiniertes Gallium hochfrequent von hexakoordiniertem liegt. Als Referenz wird $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ verwendet. Die Zahl der mittels Ga-NMR-Spektroskopie untersuchten Verbindungen ist wesentlich geringer als bei Aluminium (s. Tab. 1.1).

Tab. 1.3: Linienbreiten und chemische Verschiebungen δ^{71}Ga von Galliumverbindungen [3]

Komplexe	Lösungsmittel	δ^{71}Ga	Linienbreite (Hz)
GaH_4^-	Et_2O	682	-
$GaCl_4^-$	C_6H_6	223	300
$GaCl_4^-$	H_2O/HCl	257;239;243;	90 - 100
$Ga(OH)_4^-$	$H_2O/NaOH$	192	600
$GaCl_3 \cdot Et_2O$	Et_2O	137	-
$GaBr_4^-$	H_2O/HBr	64;69	80 - 100
$[Ga(H_2O)_6]^{3+}$	H_2O	0 (Ref.)	200 - 300
$[Ga(DMF)_6]^{3+}$	DMF	-25	120
$[Ga(MeCN)_6]^{3+}$	MeCN	-75	-
Ga^+ in Ga_2Cl_2	C_6H_6	-685	150

Im Rahmen dieser Arbeit sollen die in diversen organischen Lösungsmitteln vorliegenden solvatisierten Teilchen der MCl_3-Verbindungen (M = Al, Ga) nachgewiesen und charakterisiert, die in Lösung vorhandenen Gleichgewichte ermittelt, sowie Zusammensetzung und Struktur des Bodenkörpers untersucht werden. Dieses Ziel sollte durch kernresonanzspektroskopische Untersuchungen und Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen erreicht werden. Weiterhin galt es, die mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden festen Verbindungen zu isolieren und analysieren. Wenn möglich, sollte zusätzlich eine röntgenographische Charakterisierung derselben erfolgen.

Da das Fernziel der Arbeit die Abscheidung des Aluminiums aus nichtwäßriger Lösung war, müssen Lösungsmittel gefunden werden, in denen ein hoher Anteil an dissoziierter Spezies vorliegt.

Innerhalb der nichtwäßrigen Lösungsmittel kann zwischen ionisierenden und nichtionisierenden unterschieden werden. Zu den letzteren zählen vor allem die aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Die Aluminium- und Galliumhalogenide lösen sich in diesen Solventien mehr oder minder gut. Mit Aromaten bilden sie - wie schon lange bekannt - π-Komplexe [9, 10, 11]. Im folgenden wird auf Lösungen in nichtionisierenden Lösungsmitteln <u>nicht</u> eingegangen.

Ionisierende Lösungsmittel weisen meist Donorfunktion und ausreichend hohe Dielektrizitätskonstanten auf, so daß sich die Aluminium- und Galliumhalogenide unter Dissoziation lösen können, wobei vor allem die Kationen solvatisiert werden [12].

$$M_2Cl_6 + 2nD \rightleftharpoons 2[MCl_2 \cdot nD]^+ + 2CL^- \overset{+D}{\rightleftharpoons} 2[MCl \cdot mD]^{2+} + 2Cl^- \qquad (1.4)$$

Für die in dieser Arbeit diskutierten Experimente wurden überwiegend sauerstoffhaltige Lösungsmittel gewählt. Zu Beginn jedes Kapitels erfolgt

ein knapper Überblick über literaturbekannte Ergebnisse.

Das erste Kapitel des allgemeinen Teils widmet sich dem Verhalten von Aluminium- und Galliumtrichlorid in protonenaktiven Lösungsmitteln. Dabei werden die in ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse bezüglich der Dissoziation in Ethanol [13, 14] durch temperatur- und konzentrationsabhängige ^{27}Al-NMR-Messungen ergänzt und abgerundet. Weiterhin werden die ^{27}Al-NMR-Untersuchungen auf ein einfaches Diol, das 1,2-Ethandiol ausgedehnt. Daneben werden entsprechende Experimente an $GaCl_3$-Lösungen durchgeführt. Auch ein stickstoffhaltiges, aber ebenfalls protonenaktives Lösungsmittel, das Pyrrol wird untersucht. (Kap. 2)

Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem System $AlCl_3$ bzw. $GaCl_3$/Ether. Weil für $AlCl_3/R_2O$ hauptsächlich nur Untersuchungen mit R = Et beschrieben sind, sollen Versuche mit räumlich anspruchsvolleren Resten R, sowie mit polyfunktionellen Ethern das Bild abrunden. Das Verhalten der Ga-Halogenide wurde bisher nur unzureichend untersucht, weshalb analoge Experimente mit $GaCl_3$ durchgeführt werden.

Die Kapitel 4 und 5 beschreiben MCl_3-Lösungen (M = Al,Ga) in Estern. Es gilt zu klären, ob die Lewis-Säuren nur unter Adduktbildung oder auch unter Dissoziation reagieren.

In Kapitel 7 wird das Verhalten von Aluminium- und Galliumtrichlorid in N,N,N′,N′-Tetramethylharnstoff (TMH) bzw. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)diskutiert, Lösungsmittel, die ebenso wie die Ketone (Kap. 6) hohe Dielektrizitätskonstanten zeigen und infolgedessen hauptsächlich Dissoziation erwarten lassen. Interessant ist weiterhin, ob die Koordination der

Lösungsmittel TMH bzw. HMPT ausschließlich über den Sauerstoff erfolgt, oder ob Stickstoff als Donoratom eingreift.

2. UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUM- UND GALLIUMTRICHLORID IN PROTONENAKTIVEN LÖSUNGSMITTELN: ETHANOL, 1,2-ETHANDIOL UND PYRROL

2.1 Literaturübersicht

Haraguchi und Fujiwara [9] beobachteten bereits 1969, daß 0.3 - 1.0 M Lösungen von $AlCl_3$ in Ethanol oder n-Propanol im ^{27}Al-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei ca. 0 ppm mit einer Halbhöhenbreite von ungefähr 70 Hz aufweisen. Die gute Abschirmung und die geringe Linienbreite führen sie auf ein symmetrisches Kation der Zusammensetzung $[Al(ROH)_6]^{3+}$ zurück. Grasdalen [15] veröffentlichte zwei Jahre später Protonenresonanzuntersuchungen bei -20 °C am System $AlCl_3$/EtOH. Zwar hat die hohe Konzentration (0.5 Mol/l) der Lösung und die niedrige Meßtemperatur eine erhebliche Linienbreite zur Folge, dennoch sind Signale für gebundene bzw. freie -O<u>H</u>- bzw. -O-C<u>H</u>$_2$-Protonen festzustellen. Aus dem Integrationsverhältnis zwischen freier und gebundener Hydroxylgruppe wird auf eine Solvatationszahl von vier geschlossen. 1972 berichtete Grasdalen [16] über das System $AlCl_3$/n-Propanol und zeigte, daß auch bei diesem Alkohol unterscheidbare Protonensignale für freies bzw. gebundenes n-Propanol bei niedriger Temperatur beobachtbar sind. Wiederum ergibt sich die Solvatationszahl vier für Aluminium. Die Existenz mehrerer ^1H-NMR-Signale für die Hydroxylgruppe wird durch das Vorliegen ein-, zwei- und dreikerniger Komplexe in Lösung, die durch Wasserstoffbrücken zwischen den kationischen Fragmenten $[Al(ROH)_4]^{3+}$ gebildet werden, erklärt.

Andere Autoren [17] sprechen aufgrund von ^{13}C-NMR-Untersuchungen davon, daß $AlCl_3$ in alkoholischer Lösung hexakoordiniert, die Solvatationszahl aber durch Ionenpaarbildung auf vier herabgesetzt sei.

Eingehendere NMR-spektroskopische Untersuchungen führten Buslaev und Mitarbeiter [18] 1978 an $AlCl_3$-, $AlBr_3$- und $GaCl_3$-Lösungen in Ethanol und Methanol durch. Sie konnten zeigen, daß in diesen Lösungen hexakoordinierte Spezies $[M(ROH)_6]^{3+}$ im Gleichgewicht mit tetrakoordinierten Ionen $[MHal_{4-n}(ROH)_n]^{(n-1)+}$ (n= 2,3) stehen und lösungsmittelseparierte Ionenpaare $[M(ROH)_6\ Hal_n]^{(3-n)+}$ vorliegen.
Akitt et al.[19] belegen mit ^{27}Al-NMR-Untersuchungen an $AlCl_3$ und $Al(ClO_4)_3$ gelöst in Methanol, daß im Falle des $AlCl_3$ hauptsächlich $[AlCl_2(MeOH)_4]^+$, bei der Perchloratverbindung das Hexasolvat ausgebildet wird. Die breite Resonanzlinie bei letzterem schreibt er einer Interaktion des ClO_4^--Anions mit einem sechsfach solvatisierten Al-Kation zu.

Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen sind in Systemen $GaCl_3$/Alkohol nur sporadisch durchgeführt worden. ^{71}Ga, das überwiegend untersuchte Isotop, ist NMR-spektroskopisch weniger gut beobachtbar.*
Doch bereits 1965 veröffentlichte Akitt [20] die ersten, eingehenderen Studien über ^{71}Ga-NMR-Spektroskopie. H. Schmidbaur [21] berichtete jüngst über ^{71}Ga-NMR-Spektren von $Ga[GaCl_4]$ in aromatischen Kohlenwasserstoffen. Es zeigte sich, daß die ^{71}Ga-Verschiebung weitgehend konzentrationsunabhängig ist ($\delta^{71}Ga$ = ~ 247 für $GaCl_4^-$ in Benzol, Toluol oder p-Xylol), die Signale aber Halbhöhenbreiten von 1700 bis 4700 Hz aufweisen.

Aus Untersuchungen von Buslaev [22] geht hervor, daß in einer Lösung von $GaCl_3$ in MeOH nicht weniger als 50% des Gesamtgalliumgehaltes in Form von $GaCl_4^-$ vorliegen, daneben hexakoordinierte kationische und neutrale Spezies der allgemeinen Zusammensetzung $[Ga(CH_3OH)_{4-n}Cl_n]$, n = 0-3 auftreten.

---

*[23]

^{27}Al	^{71}Ga	^{69}Ga	
100%	39.8%	60.2%	natürliche Häufigkeit
5/2	3/2	3/2	I
0.149	0.12	0.19	Quadrupolmoment

In Ethanol [18] dissoziiert $GaCl_3$ nicht, sondern bildet das Addukt $GaCl_3 \cdot C_2H_5OH$ mit dem zugehörigen Resonanzsignal bei 220 bis 230 ppm und einer Linienbreite von ~3100 Hz.

Neben Untersuchungen an einwertigen Alkoholen ist auch das Verhalten von Lewis-Säuren in Diolen von Interesse. Hierbei stellt sich die Frage, ob dieser Alkohol in den $AlCl_3$- bzw. $GaCl_3$-Lösungen ebenfalls eine Tendenz zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zeigt und/oder Chelatisierung vorzieht.
Während der experimentellen Untersuchungen zu vorliegender Arbeit zeigten Petrosyant und Buslaev [24] 1985 durch ihre ^{19}F-NMR-Studien am System $AlCl_3/KF$ und $GaCl_3/KF$ in 1,2-Ethandiol, daß Aluminium hexakoordinierte Solvate bildet, in denen sowohl endständiges, chelatisierendes als auch verbrückendes Glykol vorliegt. Gallium bildet dagegen hexa- und tetrakoordinierte Spezies aus. Analoges gilt für 1,2-Propandiol [25].

Der Literatur ist somit zu entnehmen, daß $AlCl_3$, das zu den harten Lewis-Säuren zählt, in Alkoholen bevorzugt in Cl^- und solvatisierte Al-Kationen dissoziiert. Das weiche $GaCl_3$ liefert mit Ethanol Addukte, während es in Methanol auch dissoziiert.
Im vorliegenden Kapitel wird versucht, sowohl bei $GaCl_3$ als auch bei $AlCl_3$ über temperatur- und konzentrationsabhängige NMR-Messungen von Lösungen in Ethanol bzw. 1,2-Ethandiol zur Klärung des Sachverhaltes beizutragen.

Lösungen von $AlCl_3$ und $GaCl_3$ in Aminen, die ebenfalls zu den harten Basen gehören, sind bisher wenig untersucht worden. Bekannt ist, daß sie als Lewis-Basen in inerten Lösungsmitteln 1:1- bzw. 1 : 2-Addukte $EX_3 \cdot nD$ (n = 1,2) bilden.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Reaktion mit Pyrrol, das auf Grund seines pk_s-Wertes (pk_s = 15) bereits zu den schwachen Säuren zählt, während Ethanol einen pk_s-Wert von 18 aufweist. Die wesentlich niedrigere Dielektrizitätskonstante läßt eine Adduktbildung erwarten. (Pyrrol: DK = 8.13, Ethanol: DK = 24.55 und 1,2-Ethandiol: DK = 37.7 bei 25 °C.)

2.2 Aluminium- und Galliumtrichlorid in Alkoholen

2.2.1 Das System $AlCl_3$/Ethanol

Die in Kap. 2.1 geschilderten, zum Teil widersprüchlichen Aussagen der Literatur bezüglich Lösungen von $AlCl_3$ in EtOH, geben zu erneuten Untersuchungen Anlaß.

Neben der Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit (Punkt a), wird unter b) der Einfluß des pH-Wertes diskutiert. Dem bis jetzt vernachlässigten, mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper wird in Abschnitt c) Beachtung geschenkt.

a) Wie den ^{27}Al-NMR-Spektren in Abb. 2.1 zu entnehmen ist, liegen bei RT in Abhängigkeit von der $AlCl_3$-Konzentration in Lösung verschiedene Spezies mit sechsfach koordiniertem Aluminium [5] vor. Die am stärksten zu tiefen Feld verschobene Resonanzlinie erscheint bei $\delta^{27}Al$ = 11.1. Mit zunehmender Verdünnung bildet sich über die Komponente bei $\delta^{27}Al$ = 2.1 schließlich deutlich ein schlankes Signal bei 0.6 ppm aus.

Vers.
2.1

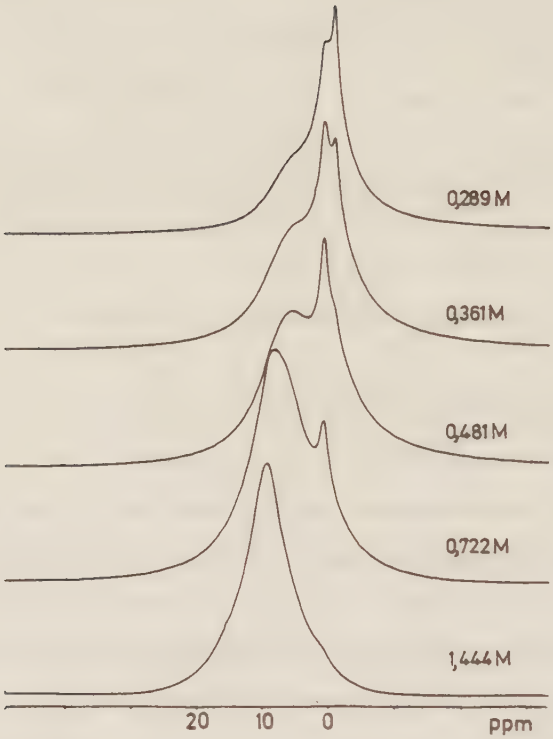


Abb. 2.1: Konzentrationsabhängigkeit der ^{27}Al-NMR-Verschiebungen von $AlCl_3$-Lösungen in EtOH; T = 30 °C, Lock: C_6D_6 (s. Tab. 2.5, S.97)

Die Dissoziation des $AlCl_3$ in EtOH findet also vorwiegend nach Gleichung (2.1) statt.

$$AlCl_3 + 4\ EtOH \longrightarrow [AlCl_2(EtOH)_4]^+ + Cl^- \qquad (2.1)$$

$$[AlCl_2(EtOH)_4]^+ + EtOH \rightleftharpoons [AlCl(EtOH)_5]^{2+} + Cl^- \qquad (2.2)$$

$$[AlCl(EtOH)_5]^{2+} + EtOH \rightleftharpoons [Al(EtOH)_6]^{3+} + Cl^- \qquad (2.3)$$

Wie Abb. 2.1 weiter zeigt, spielt in konzentrierten Lösungen auch die Dissoziation nach Gl. (2.2) eine merkliche Rolle. Die erheblichen Linienbreiten der zugehörigen ^{27}Al-NMR-Signale bei ca. 11 und 2 ppm weisen auf Austauschprozesse, wie sie in den Gleichungen formuliert sind, hin.

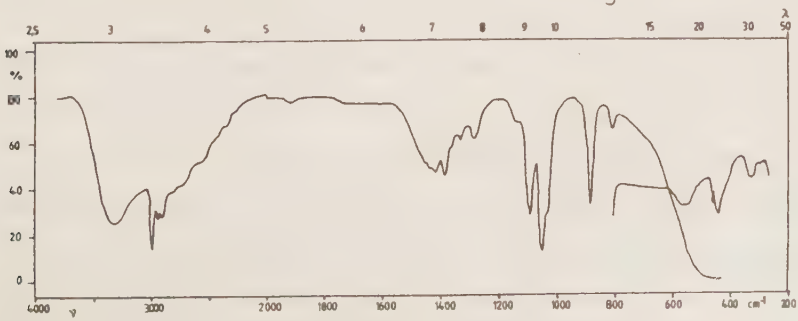
Mit steigender Verdünnung gewinnt ein sehr schmales ^{27}Al-NMR-Signal an Intensität, d. h. in der 0.3 M $AlCl_3$-Lösung liegt neben $[AlCl(EtOH)_5]^{2+}$ hauptsächlich $[Al(EtOH)_6]^{3+}$ vor.

Akitt und Lelievre [26] beobachten in ihren Untersuchungen zwar ebenfalls ein ^{27}Al-Resonanzsignal bei 11 ppm, jedoch liegt nach Durchlaufen verschiedener Zwischenverbindungen bei der höchsten Verdünnung mit $CDCl_3$ ([Al] = 0.48 Mol/l) das Signal bei δ^{27}Al = 2.8. Dieses wird auf Grund der geringen Linienbreite ($h_{1/2}$ = 13 Hz) dem Hexasolvat $[Al(EtOH)_6]^{3+}$ zugeordnet.

Für vierfach koordiniertes Aluminium gibt es keinen Hinweis im ^{27}Al-NMR-Spektrum. Es tritt also kein Tetrachloroaluminat-Anion in Lösung auf, wie es bei Lösungsmitteln mit niedrigerer Dielektrizitätskonstante der Fall ist (s. Kap. 3). Als Anion muß deshalb Chlorid angenommen werden, das aber nicht mittels ^{35}Cl-NMR nachgewiesen werden kann. Grund hierfür sind wahrscheinlich Austauschprozesse, wodurch die ohnehin große Linienbreite noch stark erhöht wird.

Im Infrarot-Spektrum der 1.417 M Lösung (Abb. 2.2) findet man im Gegensatz zu dem des reinen Ethanols eine schwache Bande bei 1030 cm^{-1}, die auf den über die Hydroxylgruppe koordinierten Alkohol hinweisen könnte. Die typischen Al-Cl-Banden sind schwach; da diese Schwingungen zudem breit erscheinen, können keine Aussagen zur Stereochemie der Verbindungen gemacht werden. Der für $AlCl_4^-$ typische Bereich um 490 cm^{-1} ist bandenfrei.

Abb. 2.2: IR-Spektrum einer 1.417 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH



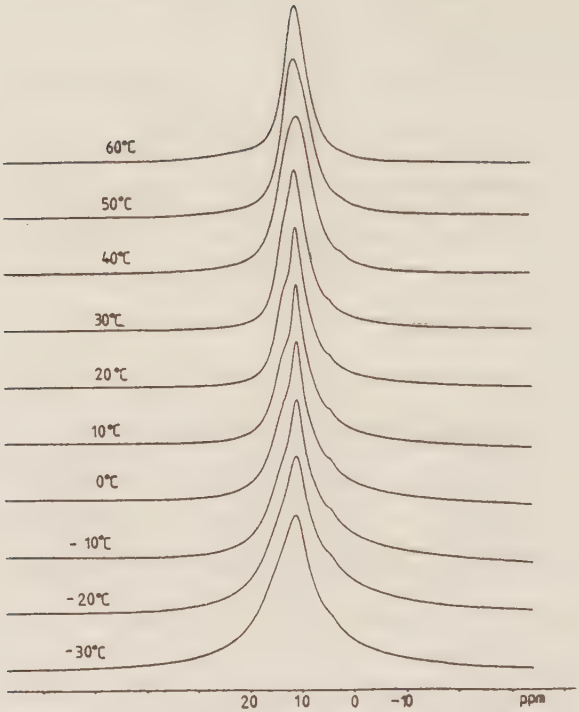


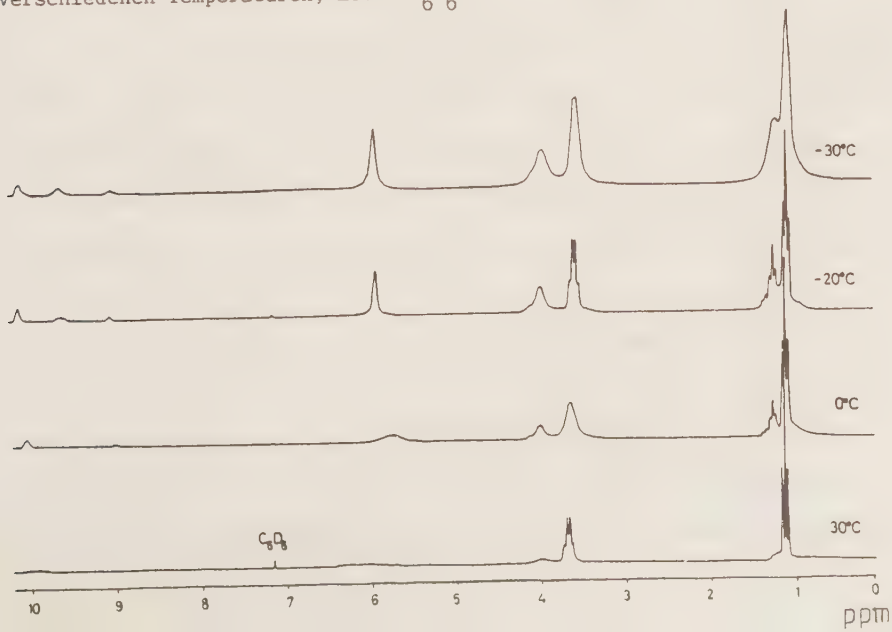
Abb. 2.3: ^{27}Al-NMR-Spektren einer 0.6 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH bei verschiedenen Temperaturen; Lock: C_6D_6 (s. Tab. 2.9, S. 100)

Temperaturabhängige Spektren zeigen bei niedrigerer Temperatur ein sehr breites ^{27}Al-NMR-Signal, das mit Temperaturerhöhung aufschärft. Die große Linienbreite ist auf die Viskositätszunahme der Lösung in der Kälte zurückzuführen. Diese dominiert über die Signalaufschärfung, die auf Grund einer Verlangsamung der Austauschprozesse zu erwarten wäre. Im Falle einer
Vers. 0.63 M Lösung (Lock: $CDCl_3$) führt so die Abkühlung auf -30 °C zu einer
2.3 Verbreiterung der Signale, wobei schließlich die Schulter bei δ^{27}Al = 12 im Signal bei δ^{27}Al = 9.8 verschwindet (s. Tab. 2.7, S. 99). Eine
Vers. Temperaturerhöhung (0.088 M Lösung, Lock: $CDCl_3$) hat keine signifikante
2.4 Veränderung zur Folge (s. Tab. 2.8, S. 99). Dennoch zeigt sich bei der

Vers. 2.6 temperaturabhängigen Messung einer 0.6 M $AlCl_3$-Lösung in Ethanol, daß sich die bis 20 °C auftretenden drei Signale bei Temperaturen bis 40 °C auf zwei reduzieren. Bei 50 °C liegt nur ein einziges ^{27}Al-NMR-Signal bei 9.9 ppm vor. Hauptprodukt im ganzen Temperaturbereich ist die Verbindung mit einer Verschiebung von ∿8.7 ppm (Abb.2.3, S.16).

Vers. 2.5 Im Protonenspektrum zeigt eine 1.163 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH bei RT zwei sehr schwache OH-Resonanzen bei 9.93 und 8.97 ppm für das gebundene EtOH und bei 6.18 ppm das Resonanzsignal der Hydroxylgruppe des freien EtOH. Sowohl im Bereich der Methylen- als auch im Bereich der Methylgruppe treten ebenfalls jeweils unterschiedliche Signale für freies bzw. gebundenes EtOH auf. Bei RT, 0 °C und -20 °C ist eindeutig die Aufspaltung zum Quartett bzw. Triplett des freien Lösungsmittels zu erkennen, bei -30 °C ist die Viskosität der Probe bereits so hoch, daß die Feinstruktur nicht mehr aufgelöst wird.

Abb. 2.4: ^1H-NMR-Spektren einer 1.163 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH bei verschiedenen Temperaturen; Lock: C_6D_6



Auch das solvatisierende EtOH zeigt bei -10 °C und -20 °C eine Aufspaltung der Methylprotonensignale. Hier sind jeweils zwei verschiedene CH_3-Tripletts zu erkennen, woraus der Schluß gezogen werden kann, daß mindestens zwei Komplexe auftreten. Für die Methylenprotonen liegen ebenfalls zwei Signale vor, jedoch wird die Quartettstruktur nicht mehr aufgelöst. Die Nachbarschaft zur koordinierenden Hydroxylgruppe wird durch einen stärkeren Tieffeldshift sichtbar.

Bei -20 °C findet man drei Signale für die koordinierte Hydroxylfunktion. Hier wird die Entschirmung am ausgeprägtesten deutlich: Die Hydroxylprotonen sind um 3 - 4 ppm im Vergleich zum Alkohol zu tiefem Feld verschoben. Diese Untersuchungen bestätigen ältere Ergebnisse [14,26,27].

Martin und Stockton [14] beobachteten für eine 1.24 M $AlCl_3$-Lösung in EtOH bei -30 °C drei $^{13}\underline{C}H_2$-Solvathüllensignale und zwei $^{13}\underline{C}H_3$-, wobei die Autoren das dritte, auf Grund der CH_2-Resonanzen zu erwartende Signal mit einem der anderen beiden als zusammenfallend vermuteten. Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit einer Lösung von ungefähr der gleichen Konzentration (Abb. 2.6) bzw. mit einer halbkonzentrierten (Abb. 2.5).

Während bei RT im Falle der verdünnteren Lösung nur verbreiterte Signale vorliegen, sind bei -10 °C bzw. -30 °C für die $^{13}\underline{C}H_2$-Gruppe deutlich drei zu tiefem Feld verschobene Signale zu erkennen, die koordiniertem Ethanol aus der Solvathülle zuzuordnen sind. Unterscheidbare ^{13}C-Resonanzen der Methylgruppen zwischen gebundenen und freien EtOH-Molekülen treten auf Grund des kleinen $\Delta^{13}C$ erst bei -30 °C auf. Interessanterweise liegen zwei hochfeldverschobene Signale vor - in Bestätigung der Ergebnisse von Martin und Stockton [14]. Das gleiche Bild ergibt sich auch für die Lösung mit der höheren $AlCl_3$-Konzentration (s. Abb. 2.6), wobei jedoch im Bereich der Methylgruppe deutlich nur ein zu hohem Feld verschobenes Si-

Vers.
2.3

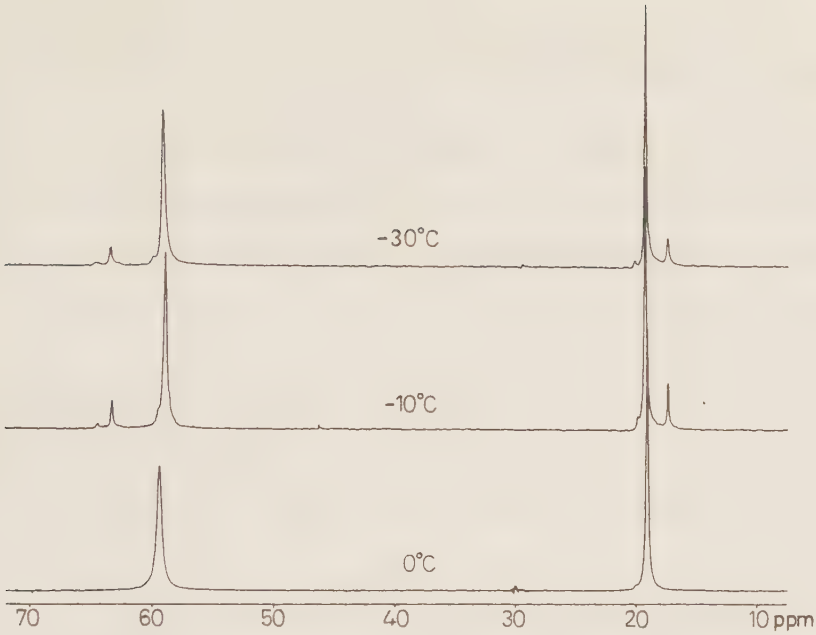


Abb. 2.5: ^{13}C-NMR-Spektren einer 0.63 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH bei verschiedenen Temperaturen; Lock: C_6D_6 (s. Tab. 2.6, S.89)

Vers.
2.1

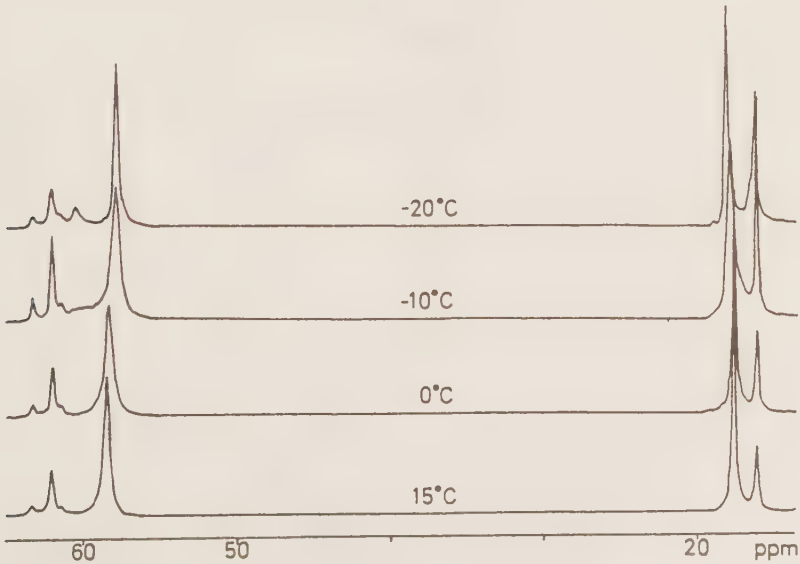


Abb. 2.6: ^{13}C-NMR-Spektren einer 1.444 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH bei verschiedenen Temperaturen; Lock: C_6D_6

gnal zu erkennen ist, Grund ist die infolge der höheren $AlCl_3$-Konzentration angestiegene Viskosität und die daraus resultierende größere Signalbreite.

Die elektrische Leitfähigkeit einer 0.06 M $AlCl_3$-Lösung in EtOH liegt bei 16.9 $cm^2 Mol^{-1} \Omega^{-1}$, womit der ionische Charakter der in Lösung vorliegenden Verbindung bestätigt wird. Der hohe Wert deutet auf einen 1 : 1-Elektrolyten hin [28].

Durch eine Verbesserung der Meßtechniken wurden in den letzten Jahren auch früher schwer zugängliche Kerne wie ^{17}O und ^{35}Cl einer Untersuchung zugänglich. Wie bereits erwähnt, konnten in keinem Fall jedoch informative ^{35}Cl-NMR-Spektren erhalten werden. Die ^{17}O-Resonanz einer 0.6 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH liegt bei 7.5 ppm ($h_{1/2}$ = 270 Hz). Diese ^{17}O-NMR-Verschiebung unterscheidet sich nicht signifikant von reinem EtOH ($\delta^{17}O$ = 6.3; $h_{1/2}$ = 160 Hz) [29]. Erwartungsgemäß erhöht sich aber die Linienbreite.

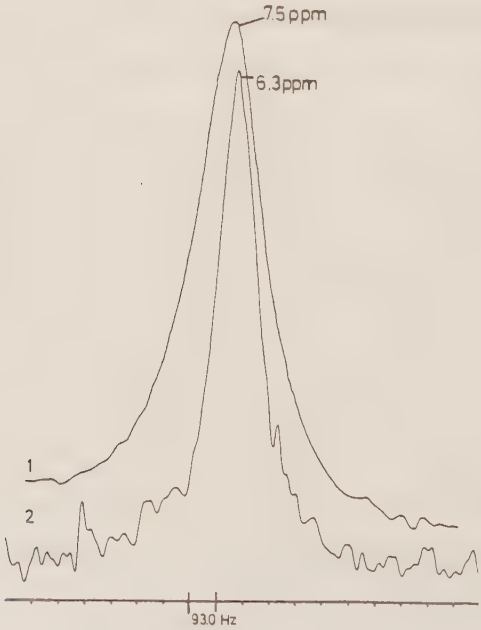


Abb. 2.7: ^{17}O-NMR-Spektren: (1) 0.6 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH
(2) EtOH; Lock: C_6D_6

Im Gegensatz zu den Literaturergebnissen über das System $AlCl_3$/EtOH zeigen unsere Untersuchungen, daß in Lösung die Ionen $[AlCl_{2-n}(EtOH)_{4+n}]^{(n+1)+}$, n = 1,2 vorliegen. ^{27}Al-NMR-Messungen belegen, daß ein auf Grund von ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren formuliertes, vierfach koordiniertes Al-Kation in Lösung <u>nicht</u> vorliegt. Die NMR-spektroskopischen Ergebnisse decken sich weitgehend mit denen von Akitt [19] am System $AlCl_3$/Methanol.

Der Einfluß des pH-Wertes auf die Zusammensetzung der in Lösung vorliegenden Ionen wird am System $AlCl_3$/EtOH/NaOEt untersucht.

Tab. 2.1: +Ausgewählte ^{27}Al-NMR-Daten von $AlCl_3$-Lösungen in EtOH nach Zugabe von EtO^-

δ^{27}Al	Linienbreite (Hz)	Integral	Konz. Al (Mol/l)	Konz. EtO^- (Mol/l)	$\frac{[Al]}{[EtO^-]}$
~11 8.6	} 230	-	0.878	0	1 : 0
~37 11.1 8.8	* } 280	-	0.878	0.46	1 : 0.53
38.5 11.1 8.9 sh	870 } 350	~1: } 1	0.878	0.92	1 : 1.04
39.5 11.6	920 340	~5: 1	0.878	2.3	1 : 2.62
72.1 sh 69.5 66.0 sh	- 70 -	-	0.097	0.433	1 : 4.46

+ weitere Daten s. Tab. 2.10, S. 102 ; * schwaches, breites Signal

Wie den ^{27}Al-NMR-Verschiebungen in Tabelle 2.1 zu entnehmen ist, bildet sich mit Zugabe von EtO^- zur Lösung von $AlCl_3$ in EtOH zusätzlich zu den diskutierten Ionen $[AlCl_{2-n}(EtOH)_{4+n}]^{(n+1)+}$ eine Spezies, deren ^{27}Al-Wert

von ~39 auf fünffach koordiniertes Al hinweist. Diese gewinnt mit zunehmender EtO^--Konzentration immer mehr an Gewicht. Mit Erhöhung des Verhältnisses von EtO^- : Al ist auch eine Verdünnung verbunden (c geht von 0.878 nach 0.097). Beim Verhältnis EtO^- : Al von 4 : 1 tritt eine neue Spezies bei $\delta^{27}Al = \sim 69$ auf. Dieses Signal ist scharf und zeigt, daß es sich um einen symmetrischen Al-Komplex handelt, der auf Grund der Verschiebung eine tetraedrische Umgebung besitzt. Übersteigt das Konzentrationsverhältnis den Wert Al : EtO = 1 : 4, so liegt hauptsächlich die tetrakoordinierte Spezies bei $\delta^{27}Al = \sim 69$ ($h_{1/2}$ = 72 Hz) vor. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um $Al(EtO)_4^-$. Diese Zuordnung wird durch die Tatsache unterstützt, daß das entsprechende Tetrahydroxyaluminat-Anion im ^{27}Al-NMR-Spektrum bei 80 ppm ($h_{1/2}$ = 60-100 Hz) [9] ein Resonanzsignal aufweist und Lösungen von $LiAlH_4$ in THF nach Zugabe des vierfachen Überschusses an tert.-Butanol für $Al(OCMe_3)_4^-$ ein ^{27}Al-NMR-Signal bei 77 ppm [30] zeigen.

c) $AlCl_3$/EtOH - Bodenkörper

Vers. 2.8 Bei Erhöhung der $AlCl_3$-Konzentration in EtOH über 1.73 Mol/l scheidet sich auf Grund der Übersättigung ein Feststoff ab. Die gesättigte Lösung zeigt im ^{27}Al-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei 10.9 ppm ($h_{1/2}$ = 390 Hz). Siehe hierzu auch Abschnitt a.

Die geringe Löslichkeit des farblosen, scharf schmelzenden Feststoffes führt dazu, daß eine Charakterisierung der Verbindung durch NMR-Spektroskopie nur bedingt möglich ist. Das ^1H-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ zeigt die Signale für Ethanol, jedoch sind diese so verbreitert, daß auch bei einer Trägerfrequenz von 200 MHz keine Aufspaltung durch Kopplung mit den Nachbarprotonen sichtbar wird. Deutkich zum Ausdruck kommt die Koordination über das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe an das Al-Atom: Das ^1H-Resonanzsignal

dieses Protons ist um 1.39 ppm zu tieferem Feld verschoben, die Protonen der Methylengruppe zeigen gegenüber dem Protonenspektrum des reinen Ethanols nur noch eine Verschiebung um 0.51 ppm, die der Methylgruppe um 0.2 ppm. Im IR-Spektrum des Feststoffes (Nujol-Suspension) liegt die Bande der -C-O-Valenzschwingung um 35 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Der bandenfreie Bereich um 490 cm^{-1} schließt das Vorliegen von $AlCl_4^-$ aus. Auch das ^{27}Al-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) zeigt kein $AlCl_4^-$, wohl aber zwei breite Signale: das Signal bei $\delta^{27}Al$ = 89.5 entspricht vierfach koordiniertem Aluminium, das bei $\delta^{27}Al$ = 15.2 sechsfach koordiniertem. Die Analysendaten weisen auf eine Verbindung mit der durchschnittlichen Zusammensetzung $AlCl_3 \cdot 4EtOH$ hin. Es könnte sich damit bei dem Feststoff um das auch in der Lösung vorliegende $[AlCl_2(EtOH)_4]Cl$ sowie um das Addukt $AlCl_3 \cdot EtOH$ handeln.

2.2.2 Das System $GaCl_3$/Ethanol

Vers. 2.9-2.11

Es wurden Lösungen von Galliumchlorid in Ethanol mittels ^{71}Ga-NMR-Spektroskopie untersucht. In Bestätigung von Literaturangaben [18] liegen die ^{71}Ga-Resonanzsignale von 0.123, 1.0 und 2.0 M Lösungen bei ca. 260 ppm, wobei sich mit zunehmender Konzentration die Linienbreite erhöht. Die erhöhte Viskosität der Meßlösung bewirkt also, wie in Kap. 1 geschildert, eine Verkleinerung der Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 und damit eine Linienverbreiterung. Bei den in der Literatur berichteten Untersuchungen [18] wurden Halbhöhenbreiten von ungefähr 3100 Hz gefunden. Es wird die Bildung des Adduktes $GaCl_3 \cdot EtOH$ angenommen. Im Gegensatz dazu zeigen sich hier um den Faktor 5 -15 kleinere Linienbreiten. Die Leitfähigkeit einer 0.16 M Lösung liegt bei 25 °C bei 5.28 $cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$ und damit deutlich unter dem Wert der Lösung von $AlCl_3$ in Ethanol. Dies ist zu erwarten, da das harte EtOH das harte Al^{3+} eher solvatisiert als das weiche Ga^{3+}. Bei

Temperaturerhöhung rückt erwartungsgemäß die Dissoziation in den Vordergrund (s. Tab. 2.2).

Tab. 2.2: Äquivalentleitfähigkeiten einer 0.16 M Lösung von $GaCl_3$ in Ethanol bei verschiedenen Temperaturen

Vers. 2.13

Temperatur (°C)	Zellkonstante (cm^{-1})	$\frac{1}{R}$ (Ω^{-1})	Λ ($cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$)
1	0.65	$6.54 \cdot 10^{-4}$	2.66
25	0.65	$1.3 \cdot 10^{-4}$	5.28
85	0.65	$2.25 \cdot 10^{-3}$	9.14

Die bei RT aufgenommenen ^{13}C-NMR-Spektren zeigen im Vergleich zu freiem EtOH jeweils kleine Schultern bei tiefem Feld; im ^{1}H-NMR-Spektrum ist das Proton der Hydroxylgruppe um 1.0 ppm entschirmt.

Vers. 2.12

Das bei der 1 : 1 Umsetzung in Pentan isolierbare ölige Reaktionsprodukt zeigt (in C_6D_6) im Gegensatz zu den ethanolischen $GaCl_3$-Lösungen ein mit 10400 Hz ausgesprochen breites ^{71}Ga-NMR-Signal bei ~270 ppm. Der Methylenkohlenstoff liegt im ^{13}C-NMR-Spektrum um Δ = 9.7 ppm tiefer als im reinen Ethanol, der Methylkohlenstoff ist jedoch um 1.8 ppm zu hohem Feld verschoben.

Ein Vergleich mit dem Bodenkörper der $AlCl_3$-Lösung in Ethanol ist wegen dessen schlechter Löslichkeit nur bedingt möglich. Während dort das ^{27}Al-NMR-Spektrum auf zwei verschiedene Al-Spezies hinweist, wobei es sich zum einen um hexakoordinierte Kationen des Typs $[AlCl_{2+n}(EtOH)_{4+n}]^{(n+1)+}$, zum anderen um das 1 : 1-Addukt mit vierfach koordiniertem Al handeln könnte, zeigt das entsprechende ^{71}Ga-NMR-Spektrum der gut löslichen Ga-Verbindung (C_6D_6) ein einziges, sehr breites Signal, das dem 1 : 1-Addukt $GaCl_3 \cdot EtOH$ zugeordnet wird. Die Analyse des Chlorgehaltes unterstützt diese Aussage.

Während es sich somit bei dem festen Reaktionsprodukt um das Lewis-Säure/Base-Addukt $GaCl_3 \cdot EtOH$ handelt, dissoziiert $GaCl_3$ in Lösung (s. Gl. 2.4). Dies zeigt eindeutig auch die Leitfähigkeitsmessung. Das Signal im ^{71}Ga-NMR-Spektrum kann auf Grund seiner Lage und Linienbreite dem Tetrachlorogallat-Anion zugeordnet werden. Die große Linienbreite des entsprechenden Kationensignals verhindert einen NMR-spektroskopischen Nachweis desselben.

$$2 \cdot GaCl_3 \xrightarrow{EtOH} [GaCl_2(EtOH)_4]^+ + GaCl_4^- \qquad (2.4)$$

2.2.3 Aluminium- und Galliumtrichlorid in 1,2-Ethandiol

Die Chemie von Aluminium- und Galliumhalogeniden in Lösungen aliphatischer Diole wurde im Gegensatz zu der monofunktioneller Alkohole wenig untersucht. Gegeben durch die Bifunktionalität der Liganden bestehen mehrere Möglichkeiten zur Bildung von Solvaten: sie können als chelatisierende, terminale und verbrückende Liganden auftreten.

Petrosyants veröffentlichte 1985 ^{19}F-NMR-Untersuchungen an Salzmischungen von $AlCl_3$ und $GaCl_3$ mit KF in 1,2-Ethandiol [24] und 1,2-Propandiol [25]. Er zeigte, daß Aluminium bevorzugt hexakoordiniert vorliegt, wobei der Ligand alle drei Koordinationstypen aufweist; Gallium bildet hexa- und tetrakoordinierte Spezies aus.

Vers. 2.14 Aussagekräftiger ist aber die NMR-spektroskopische Betrachtung des Zentralatoms. In Übereinstimmung mit der Literatur und den bereits für Ethanol beschriebenen Ergebnissen, tritt auch bei Lösungen von $AlCl_3$ in 1,2-Ethandiol im ^{27}Al-NMR-Spektrum ein Resonanzsignal im hexakoordinierten Bereich auf (0.34 M Lösung: $\delta\,^{27}Al = 12$, $h_{1/2} = 1700$ Hz). Bei geringeren $AlCl_3$-Konzentrationen beobachtet man das Auftreten eines zweiten, schwachen Signals bei ca. 4 ppm (s. Tab. 2.12, S. 106).

Die Leitfähigkeitsmessungen bestätigen den ionischen Charakter der in

Lösung vorliegenden Teilchen. Wie für Ionenleitung charakteristisch, steigt die Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur und Verdünnung.

Tab. 2.3: Äquivalentleitfähigkeiten einer 0.25 und 0.19 M Lösung von $AlCl_3$ in 1,2-Ethandiol bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur (°C)	Konz. (Mol/l)	Zellkonstante (cm^{-1})	$\frac{1}{R}$ (Ω^{-1})	Λ ($cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$)
25	0.25	0.65	$3.65 \cdot 10^{-3}$	9.49
25	0.19	0.65	$3.60 \cdot 10^{-3}$	12.32
-30	0.19	0.65	$7.34 \cdot 10^{-4}$	2.51
80	0.19	0.65	$0.95 \cdot 10^{-2}$	32.50

Vers. 2.15 Die Leitfähigkeit einer vergleichbaren Lösung von $GaCl_3$ in 1,2-Ethandiol (0.107 M) liegt mit einem Wert von 3.55 $cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$ (bei 20 °C) wesentlich niedriger.

Tab. 2.4: Äquivalentleitfähigkeiten einer 0.107 M Lösung von $GaCl_3$ in 1,2-Ethandiol bei verschiedenen Temperaturen

Temperatur (°C)	Zellkonstante (cm^{-1})	$\frac{1}{R}$ (Ω^{-1})	Λ ($cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$)
0	0.65	$2.15 \cdot 10^{-4}$	1.31
20	0.65	$0.59 \cdot 10^{-3}$	3.58
45	0.65	$1.24 \cdot 10^{-3}$	7.53
47.5	0.65	$1.60 \cdot 10^{-3}$	9.72
54	0.65	$1.88 \cdot 10^{-3}$	11.42

Das ^{71}Ga-NMR-Spektrum einer 0.104 M $GaCl_3$-Lösung zeigt ein Signal bei 261 ppm mit einer Halbhöhenbreite von 650 Hz. Die größere Linienbreite im Vergleich zur ethanolischen Lösung korrespondiert mit der größeren Viskosität der Diol-Lösung und liegt ebenfalls weit von der in der Literatur

angegebenen Linienbreite entfernt [18]. Die Äquivalentleitfähigkeiten der $GaCl_3$-Lösungen in Ethanol (Tab. 2.2) und 1,2-Ethandiol (Tab. 2.4) liegen vergleichbar niedrig. Daraus folgt, daß die alkoholische $GaCl_3$-Lösung im Gegensatz zur $AlCl_3$-Lösung nicht nur dissozierte Spezies enthält, sondern auch das 1 : 1-Addukt vorliegt, obwohl das ^{71}Ga-NMR-Spektrum hierzu keine eindeutige Aussage erlaubt.

2.3 Aluminiumtrichlorid und Pyrrol

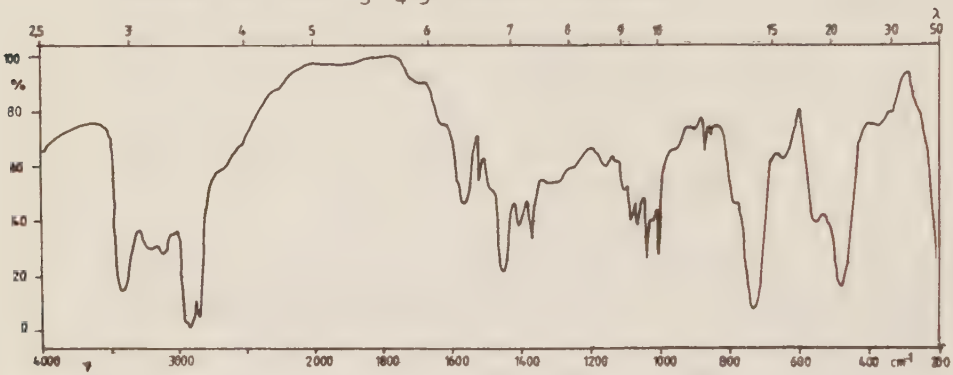
Bekannt ist, daß $AlHal_3$ mit Donormolekülen wie NR_3 1 : 1- und 1 : 2-Addukte bildet. Wenig Beachtung wurde bisher dem Verhalten von $AlHal_3$ in Aminen als Lösungsmitteln geschenkt. Für die nachfolgend beschriebene Untersuchung wurde das sekundäre Amin Pyrrol gewählt. Sein Proton ist einerseits wie das der Alkohole acid, andererseits steht der Stickstoff für eine Koordination, wenngleich auch nur als schwache Base, zur Verfügung.

Vers. 2.16 Das ^{27}Al-NMR-Spektrum einer 1.23 M Lösung von $AlCl_3$ in Pyrrol zeigt ein Signal im vierfach koordinierten Bereich des Aluminiums ($\delta\,^{27}Al$ = 102.7, $h_{1/2}$ = 650 Hz). Die beachtliche Linienbreite, die auch in der Viskosität der Lösung begründet liegt, da mit zunehmender Verdünnung das Signal zwar aufschärft, sich aber die Lage nicht ändert (s. Tab. 2.13, S. 108) zeigt, daß in Lösung tetrakoordiniertes Al vorliegt. Eine 0.69 M Lösung weist bei 20 °C eine elektrische Leitfähigkeit von 0.7 $cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$ auf und spricht somit gegen die Dissoziation von $AlCl_3$.

Der in der Lösung mit Benzol ausgefällte Feststoff, $AlCl_3 \cdot C_4H_5N$, ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, so daß eine NMR-spektroskopische Charakterisierung nicht möglich ist. Sein IR-Spektrum zeigt eine deutliche

Verbreiterung der NH-Valenzschwingung bei 3410 cm^{-1}, eine starke, breite Bande bei 490 cm^{-1} und eine mittelstarke bei 560 cm^{-1}, die den Aluminium-Chlor- bzw. Aluminium-Stickstoff-Streckschwingungen zugeordnet werden können [31].

Abb. 2.7: IR-Spektrum von $AlCl_3 \cdot C_4H_5N$ (Nujol-Verreibung)



Die chemische Analyse bestätigt die Zusammensetzung $AlCl_3 \cdot C_4H_5N$. Auf Grund der im Vergleich zu den Alkoholen wesentlich niedrigeren Dielektrizitätskonstante liegt also sowohl in Lösung als auch im Feststoff das 1 : 1-Addukt $AlCl_3 \cdot C_4H_5N$ vor.

3. UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUM- UND GALLIUMTRICHLORID IN EETHERN

3.1 LITERATURÜBERSICHT

Nach den Alkoholen, die Monosubstitutionsprodukte des Wassers darstellen, werden in diesem Kapitel Lösungen von $AlCl_3$ und $GaCl_3$ in Ethern beschrieben. Wie Alkohole verhalten sich Ether gegenüber starken Lewis- oder Protonensäuren als Basen. Gleichzeitig bilden viele Ether mit Halogenen, Säuren, Salzen, Metallorganylen und dgl. beständige Molekülverbindungen, sog. Etherate. Die Dielektrizitätskonstanten der Ether liegen im Vergleich zu denen der Alkohole relativ niedrig. So stellt sich die Frage, ob die in dieser Arbeit untersuchten Lewis-Säuren $AlCl_3$ und $GaCl_3$ in den aprotischen Ethern Addukte bilden oder ob die Dissoziation, zumindest im Falle von $AlCl_3$, wie bei den protischen Lösungsmitteln des 2. Kapitels, überwiegt.

Untersuchungen an $AlHal_3$-Lösungen in den gängigen Ethern Et_2O und THF begannen Anfang der 60-iger Jahre, nachdem die FT-NMR-Spektroskopie entwikkelt worden war. O'Reilly [10] veröffentlichte 1960 für $AlCl_3$ in Et_2O eine ^{27}Al-NMR-Verschiebung von 105 ppm. Haraguchi und Fujiwara [9] ordneten ebenso wie Kidd und Truax [32] dieses ^{27}Al-NMR-Signal dem Addukt $AlCl_3 \cdot Et_2O$ zu. Semenenko, Lobkovskii und Fokin [33] konnten das Etherat $AlCl_3 \cdot Et_2O$ in fester Phase isolieren und dessen Struktur röntgenographisch bestimmen. 1982 zeigten Nöth et al. [34] mittels temperatur- und konzentrationsabhängigen ^{27}Al-NMR-Messungen, daß in stark konzentrierter Lösung neben dem 1 : 1-Addukt

$$2\ AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + AlCl_2^+ \qquad (3.1)$$

Danach überwiegt in verdünnter Lösung die Adduktbildung. Bei $AlCl_3$-Lösungen in Diisopropyl- und Dibutylether ist im ^{27}Al-NMR-Spektrums je ein Signal im vierfach koordinierten Bereich des Al, das den 1 : 1-Addukten zugeordnet wird, zu beobachten [34]. Jedoch fehlen konzentrations- bzw. temperaturabhängige ^{27}Al-NMR-Untersuchungen.
Derouault et al. veröffentlichten 1977 IR- und Raman- [35] bzw. ^{27}Al-NMR-Daten [36] des Systems $AlCl_3$/THF und zeigten, daß bei RT hauptsächlich $AlCl_3 \cdot THF$ und $AlCl_3 \cdot 2THF$ vorliegen, wobei das Diaddukt teils in $AlCl_4^-$ und $[AlCl_2(THF)_4]^+$ dissoziiert. Die Röntgenstrukturanalyse des Diadduktes liegt seit 1981 vor [37]. Buslaev et al. [38] berichteten 1984 über ^{27}Al-NMR-Untersuchungen an $AlCl_3/AlBr_3$ in Et_2O/THF in einem weiteren, inerten Lösungsmittel (C_6D_6). Sie fanden in konzentrierten Lösungen von $AlHal_3$ in Et_2O oder THF nicht nur die Addukte und die Dissoziationsprodukte vor, sondern im Falle von THF auch ein Signal, das dem oktaedrisch solvatisierten $[Al(THF)_6]^{3+}$ zugeordnet wird. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Ether gegenüber $AlHal_3$ wird auf sterische Faktoren zurückgeführt.
Nach Untersuchungen von Nöth et al. [34] an $AlCl_3$ in den Polyethern Mono-, Di- und Triglyme rückt mit zunehmender Kettenlänge des Ethers die Dissoziation in den Vordergrund.

Aufbauend auf Ergebnisse, die $AlHal_3$-Lösungen in Et_2O, THF und Glymen lieferten, wird im folgenden das Verhalten von $GaCl_3$ - als höherem Homologen - in diesen Ethern untersucht. Mit temperatur- und konzentrationsabhängigen ^{27}Al-NMR-Messungen von $AlCl_3$-Lösungen in Diisopropylether soll der Frage nachgegangen werden, ob in diesen Lösungsmitteln eine Dissoziation möglich ist. Ferner werden Lösungen von $AlCL_3$ in tert.-Butylmethylether, einem unsymmetrischen Ether, mittels NMR-Spektroskopie überprüft, da diesem Lösungsmittel steigende Bedeutung zukommt. In die Unter-

suchung mit einbezogen wird das Verhalten von $AlCl_3$ und $GaCl_3$ in 1,4-Dioxan, da bereits bekannt ist, daß in fester Phase die polymeren Addukte $AlCl_3 \cdot C_4H_8O_2$ bzw. $GaCl_3 \cdot C_4H_8O_2$ vorliegen [39,40]. Dioxan führt über zu Poly- und Kronenethern (12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6 und Dibenzo-18-Krone-6). Ausgehend von Untersuchungen von Wada [41] und Atwood [42,43] sollte untersucht werden: a) das Verhalten von $AlCl_3$ in diesen Lösungsmitteln, b) das Festkörper-Lösungsmittelgleichgewicht und c) die Struktur des Bodenkörpers, die ja bekanntlich nicht mit der in Lösung dominierenden Spezies übereinstimmen muß.

3.2 Aluminium- und Galliumtrichlorid in einfachen Ethern

3.2.1 Das System $GaCl_3$/Diethylether

Während $AlCl_3$ in Et_2O eine spezifische Leitfähigkeit von $\chi = 1.2 \cdot 10^{-2} cm^{-1} \Omega^{-1}$
Vers. zeigt [44], weist weder eine 0.204 noch eine 0.123 M Lösung von $GaCl_3$ in
2.10 Et_2O elektrische Leitfähigkeit auf. Es findet also keine signifikante Dissoziation statt. Folglich sollte in Lösung das Addukt $GaCl_3 \cdot Et_2O$ vorliegen. $GaCl_3$ hat im Addukt lokale C_{3v}-Symmetrie. Damit in Übereinstimmung steht $\delta\,^{71}Ga = 260$ ($h_{1/2} = 7500$ Hz). Akitt [20] beschreibt für eine Lösung von $GaCl_3$ in Et_2O ebenfalls ein sehr breites Signal bei $\delta\,^{71}Ga = 137$.
In Übereinstimmung mit den in Kapitel 2 diskutierten ^{71}Ga-NMR-Verschiebungen kann man auf vierfach koordiniertes Ga schließen und somit das Vorliegen des 1 : 1-Adduktes $GaCl_3 \cdot Et_2O$ in Lösung annehmen. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt deutlich Signale für den gebundenen bzw. freien Ether, wobei die des gebundenen Ethers um 0.6 ppm zu tiefem Feld verschoben sind.

3.2.2 Das System $GaCl_3$/THF

Vers. 3.10 Lösungen von $GaCl_3$ in THF im Konzentrationsbereich von 0.123 bis 0.97 Mol/l zeigen im ^{71}Ga-NMR-Spektrum kein registrierbares Signal. Auf das Vorliegen des 1 : 1-Adduktes $GaCl_3 \cdot THF$ deutet weiter die vernachlässigbar kleine

Vers. 3.11 Äquivalentleitfähigkeit hin. Auch für das bei der 1 : 1-Umsetzung von $GaCl_3$ mit THF in Pentan ausfallende, bei 72 - 74 °C schmelzende, farblose $GaCl_3 \cdot THF$ (in C_6D_6) kann kein ^{71}Ga- NMR-Signal ermittelt werden. Dies ist auf die hohe Linienbreite, die noch über die 7500 Hz des Et_2O-Adduktes an $GaCl_3$ hinausgehen muß, zurückzuführen.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt der -O-$\underline{C}H_2$-Kohlenstoff eine Tieffeldverschiebung gegenüber reinem THF in C_6D_6 um 4.5 ppm. Dies belegt die Koordination des Galliums an den Sauerstoff des THF. Wie bereits bei den Umsetzungen mit protonenaktiven Lösungsmitteln gezeigt, erfährt auch hier der β-Kohlenstoff eine schwache Hochfeldverschiebung. Im Protonenspektrum manifestiert sich die Koordination mit einer starken Verbreiterung der Resonanzsignale bei 3.52 und 1.00 ppm.

3.2.3 Das System $AlCl_3$/Diisopropylether

Analog zu den Lösungen von $AlCl_3$ in Et_2O weist das ^{27}Al-NMR-Spektrum

Vers. 3.1-3.4 von $AlCl_3$ in Diisopropylether ein Signal im Bereich für vierfach koordiniertes Al auf. In der Literatur [34] wird eine Verschiebung von $\delta^{27}Al$ = 105 ($h_{1/2}$ = 106 Hz) angegeben und dem Addukt $AlCl_3 \cdot (^iPr)_2O$ zugeordnet. Nach den eigenen Messungen liegt das Signal jedoch bei ~97 ppm; die Linienbreite stimmt aber mit dem Literaturwert überein.

Zusätzlich tritt aber ein zweites, sehr schwaches Signal bei ~91 ppm auf, das bei Erniedrigung der Konzentration unter 0.1 Mol/l vom Grundrauschen überdeckt wird. Ähnliches beobachtet man auch im System $AlCl_3/Et_2O$ [34]. Das dort ebenfalls in sehr verdünnter Lösung (z. B. 0.041 Mol/l) bei

$\delta^{27}Al$ = 98 noch beobachtbare Signal wird dem Kation $[AlCl_2(OEt_2)_2]^+$ zugeordnet. Das Signal des Tetrachloroaluminat-Anions zeigt sich erst bei Konzentrationen > 2.6 Mol/l, womit die Gleichgewichtsreaktion (3.2) postuliert werden kann.

$$AlCl_3 \cdot Et_2O + Cl^- \rightleftharpoons AlCl_4^- + Et_2O \qquad (3.2)$$

ers. .5 Im hier untersuchten System zeigt das ^{27}Al-NMR-Spektrum bis hin zu einer Konzentration von 0.176 Mol/l kein Signal für $AlCl_4^-$. Als Anion wird Chlorid angenommen, das auf Grund von Austauschprozessen mittels ^{35}Cl-NMR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden kann. Die heiß gesättigte Lösung zeigt dagegen ein Signal bei $\delta^{27}Al$ = 101.8 für $AlCl_4^-$. Die Linienbreite von ca. 140 Hz läßt auf das Vorliegen eines Austauschprozesses schließen, wie ihn z. B. Buslaev und Mitarbeiter [38] für ihre Lösungen von $AlCl_3$ und $AlBr_3$ in Et_2O postulieren.

$$AlHal_4^- + Hal'^- \rightleftharpoons AlHal_3Hal'^- + Hal^- \qquad (3.3)$$

ers. .3 Die Temperaturabhängigkeit der ^{27}Al-NMR-Spektren einer 0.101 M Lösung von $AlCl_3$ in Diisopropylether zeigt eine geringfügige Konzentrationszunahme der kationischen Spezies ($\delta^{27}Al$ = ~90) mit steigender Temperatur, verbunden mit keiner nennenswerten Signalaufschärfung (Tab. 3.4, S.100).

Die Löslichkeit von $AlCl_3$ in Diisopropylether ist im Vergleich zu der

ers. .4- .5 in Et_2O kleiner, vermutlich weil die Solvatationseigenschaften des ersteren wegen seiner größeren Sperrigkeit schlechter sind: die Sättigungskonzentration ist bereits bei ca. 0.2 Mol/l erreicht (Et_2O: 5.3 Mol/l $AlCl_3$). Erhöht man darüber hinaus die Konzentration an $AlCl_3$, fällt ein farbloses Pulver von $AlCl_3 \cdot O(^iPr)_2$ aus, das sich auch unter Schutzgas bei Lagerung innerhalb von zwei Tagen unter Bildung eines blasigen, hellbraunen Produktes zersetzt. Unabhängig von der bei der Darstellung gewählten Temperatur zeigt das Addukt im ^{27}Al-NMR-Spektrum in C_6D_6 ein Resonanzsignal

bei 97 ppm mit einer Linienbreite von 220 - 290 Hz. Das ^{13}C-NMR-Spektrum bestätigt die Koordination des Ethers über den Sauerstoff, da der -O-CH- Kohlenstoff um 11.4 ppm (im Vergleich zum reinen Diisopropylether in C_6D_6) entschirmt wird. Die Methylgruppen erfahren den bereits bekannten Hochfeldshift (Δ = 2.3 ppm). Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt das Signal für -O-CH eine Tieffeldverschiebung um Δ = 0.73 ppm, die Methylprotonen sind dagegen im Vergleich zum freien Liganden um Δ = 0.09 ppm zu hohem Feld verschoben. Bei ^{17}O-NMR-Messungen konnte kein Signal aufgefunden werden.

Die Komplexbildung und somit die Koordination des $AlCl_3$ an den Sauerstoff der Ethergruppe zeigt sich ebenfalls deutlich im Infrarot-Spektrum an den Banden der C-O-Streckschwingung (s. Abb. 3.1). In Übereinstimmung mit Literaturergebnissen für $AlCl_3 \cdot Et_2O$ [45] bzw. $AlCl_3 \cdot THF$ [35] steht eine Verschiebung der νCO-Bande von 1010 cm^{-1} nach 990 cm^{-1}. Der Vergleich mit dem
Vers. 3.3 IR-Spektrum einer 0.101 M Lösung von $AlCl_3$ in $^iPr_2O$ (Abb. 3.2) und der Literatur [35,45] läßt eine Zuordnung der Banden bei niedriger Wellenzahl bedingt zu: Die breite Bande bei 515 cm^{-1} und die scharfe Bande bei 375 cm^{-1} sind wahrscheinlich auf Al-Cl-Streckschwingungen zurückzuführen, die Bande bei 450 cm^{-1}, die im Spektrum der Lösung fehlt, auf die Al-O-Streckschwingung.

Abb. 3.1: IR-Spektrum des 1 : 1-Adduktes $AlCl_3 \cdot O^iPr_2$ in Nujol

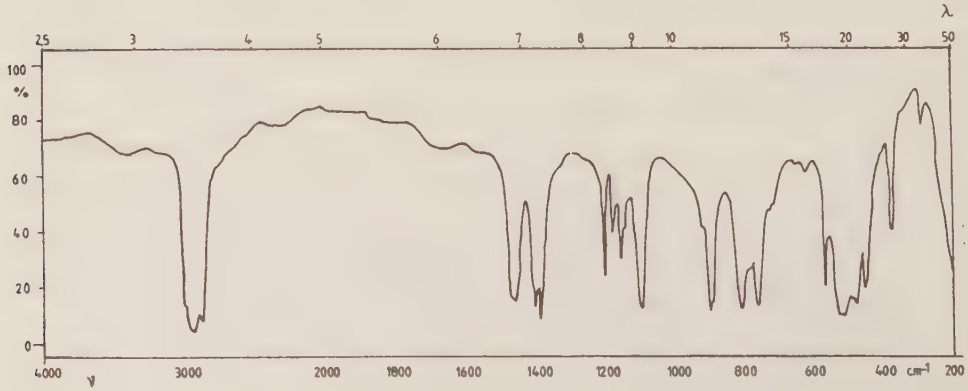
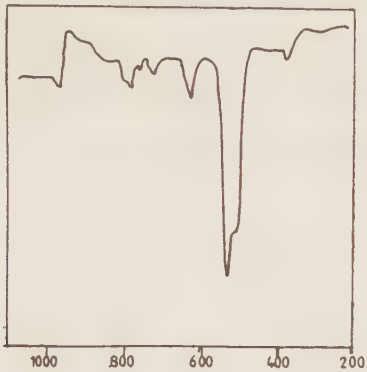


Abb. 3.2: IR-Spektrum einer 0.101 M Lösung von $AlCl_3$ in $^iPrO_2$ (kompensiert) (Ausschnitt)



3.2.4 Das System $AlCl_3$/tert.-Butyl-methylether

Vers. 3.6-3.7 Tert.-Butyl-methylether reagiert mit $AlCl_3$ unter Bildung eines ingängigen, wenig polaren, organischen Lösungsmitteln unlöslichen Reaktionsproduktes. Diese Unlöslichkeit erlaubt keine NMR-spektroskopische Analyse.

Das IR-Spektrum in Nujol zeigt für die charakteristische Doppelbande der tert.-Butylgruppe eine geringe Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen, wobei die langwelligere Bande nur noch als Schulter erscheint. Weiterhin macht sich die Koordination des Al an den Ethersauerstoff in einer bathochromen Verschiebung der C-O-Streckschwingung um 54 cm^{-1} bemerkbar. Im Bereich der Al-Cl-Valenzschwingungen treten drei starke Banden auf: während die Banden bei 640 und 575 cm^{-1} sehr breit sind, könnte die schlanke Bande bei 495 cm^{-1} auf $AlCl_4^-$ hinweisen. Gleichzeitig muß auch die Al-O-Streckschwingung in diesem Bereich vermutet werden. Der hohe Schmelzpunkt (>400 ^oC) wäre mit einer ionischen Verbindung kompatibel, die Analyse weist auf ein Ether/$AlCl_3$-Verhältnis von 1 : 2 hin.

Vers. 3.6 Nicht alles bei der Reaktion eingesetzte $AlCl_3$ reagiert unter Bildung des unlöslichen Produktes ab. Die überstehende Lösung zeigt im ^{27}Al-NMR-Spek-

trum neben dem Signal für das Hauptprodukt bei 75 ppm ein weiteres bei 36.0 ppm (Abb.3.3). Die Linienbreiten von 400 bzw. 1330 Hz weisen auf eine unsymmetrische Umgebung des Al hin. Auf Grund der Lage der Resonanzsignale kann man auf vierfach bzw. fünffach koordiniertes Al schließen und so - ebenso wie bei den Umsetzungen mit THF - ein 1 : 1- bzw. 1 : 2-Addukt annehmen [36].

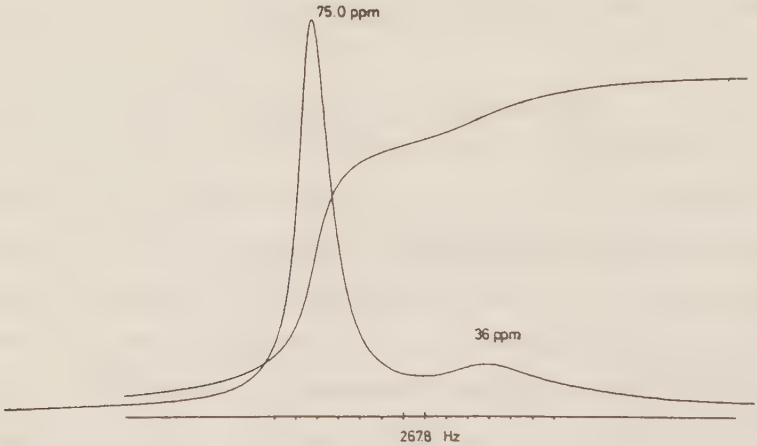


Abb. 3.3: ^{27}Al-NMR-Spektrum der gesättigten Lösung von $AlCl_3$ in tert.-Butyl-methylether; T = 30 ^{o}C; Lock: C_6D_6

Sowohl das ^{1}H- als auch das ^{13}C-NMR-Spektrum der Lösung zeigen neben den Signalen für den freien Ether Signale für gebundenen.

Auf Grund des verstärkten Elektronenzugs des Sauerstoffatoms liegen die Signale des koordinierten Ethers zu tiefem Feld verschoben.

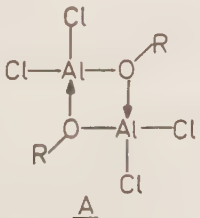
Im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt der Methylkohlenstoff den stärksten Tieffeldshift. Der Effekt auf das quaternäre Kohlenstoffatom ist mit Δ = 1.9 ppm relativ schwach, während sich die Koordination wieder stark auf die tert.-Butylgruppen auswirkt. Das ^{17}O-NMR-Spektrum zeigt ein entschirmtes Sauerstoffatom an: $\delta^{17}O$ = 17.6, $h_{1/2}$ = 200 Hz. Das Signal des reinen

tert.-Butyl-methylethers liegt bei $\delta^{17}O$ = 8.5, die Linienbreite beträgt nur 85 Hz [29].

Tab. 3.1: ^1H- und ^{13}C-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in $(CH_3)_3COCH_3$; Lock: C_6D_6

	$-\underline{CH}_3$	$-\underline{C}(CH_3)_3$	$-C(\underline{CH}_3)_3$
$\delta^{13}C$ frei	72.5	49.0	27.0
$\delta^{13}C$ koord.	89.4	50.9	34.4
$\delta^{13}C_{koord.} - \delta^{13}C_{frei}$	16.9	1.9	7.4
δ^1H frei	3.01	-	1.03
δ^1H koord.	3.45	-	1.39
$\delta^1H_{koord.} - \delta^1H_{frei}$	0.44	-	0.36

Variiert man die Reaktionsbedingungen und erhitzt die Suspension von $AlCl_3$ in Me_3COMe 4 Std. auf 50 °C, so zeigt die gesättigte Lösung im ^{27}Al-NMR-Spektrum drei statt der ursprünglichen zwei Signale: Im vierfach koordinierten Bereich des Al tritt das Signal des Hauptproduktes bei $\delta^{27}Al$ = 68,1 ($h_{1/2}$ = 250 Hz) auf, im fünffachen ein schwaches, breites bei ca. 36 ppm und im sechsfachen ein ebenfalls schwaches und breites bei ca. 16 ppm. Durch einen Vergleich mit den ^{27}Al-NMR-Daten von $Al(OCMe_3)_4^-$ ($\delta^{27}Al$ = 77 [30]) und $Al_2(OMe)_2Cl_4$ ($\delta^{27}Al$ = 90 [10]) und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß $AlCl_3$ in der Hitze zur Etherspaltung fähig ist, könnte das Signal bei $\delta^{27}Al$ = 68.1 einer Verbindung des Typs <u>A</u> zugeordnet werden.



R = CMe_3, Me

<u>A</u>

Das schwache Signal bei $\delta^{27}Al = \sim 36$ könnte zwar einerseits durch ein Addukt $AlCl_3 \cdot 2CMe_3OMe$, andererseits aber auch durch ein Etherspaltprodukt hervorgerufen werden. Bei dem Signal bei $\delta^{27}Al = \sim 16$ könnte es sich um das solvatisierte Kation $AlCl_2^+{}_{solv}$ handeln. Die ^1H-NMR-Spektren zeigen jeweils drei Signale (im Verhältnis 2 : 1 : 1) für gebundenen Ether, die alle zu tiefem Feld verschoben sind.

3.2.5 Die Systeme $AlCl_3$/Monoglyme und $GaCl_3$/Monoglyme

Wie bereits erwähnt [34], nimmt die Dissoziation von $AlCl_3$ in $AlCl_4^-$ und $AlCl_2^+{}_{solv}$ oder $AlCl^{2+}{}_{solv}$ in der Reihe Et_2O < THF < Monoglyme < Diglyme < Triglyme zu, obwohl die Dielektrizitätskonstanten sich nicht drastisch ändern. Die Lösungen von $AlCl_3$ in den Glymen sind bereits weitgehend untersucht [34]. Die Zusammensetzung der mit der gesättigten Lösung im Gleichgewicht stehenden Feststoffe ist noch unbekannt. Die Löslichkeit sowohl von $AlCl_3$ (~0.7 Mol/l) als auch von $GaCl_3$ (<0.1 Mol/l) in Monoglyme ist - verglichen z.B. mit der in THF oder Diglyme - niedrig. Für eine Lösung in Monoglyme konnte wahrscheinlich wegen der hohen Linienbreite des Signals und der geringen Konzentration kein ^{71}Ga-NMR-Signal registriert werden.

Vers. 3.8, 3.13

Die festen Reaktionsprodukte der Umsetzungen von $AlCl_3$ und $GaCl_3$ lösen sich in organischen Lösungsmitteln nicht, so daß auf eine NMR-spektroskopische Analyse (außer in den entsprechenden Glymen) verzichtet werden mußte. Die IR-Spektren (Abb. 3.4 und 3.5) der Reaktionsprodukte zeigen eine geschwächte C-O-Bindung durch Verschiebung der C-O-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen um ca. 50 cm^{-1} an, eine Folge der Koordination des Monoglymes an die Lewis-Säuren $AlCl_3$ und $GaCl_3$. Die starken Banden bei 480 cm^{-1} bzw. 365 cm^{-1} legen jeweils das Vorhandensein des Tetrachloroaluminat- bzw. -gallat-Anions nahe. Daher liegen wohl auch im Feststoff ionisch aufgebaute Produkte vor. Um dies zu prüfen,

wurde eine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung $GaCl_3 \cdot$ Monoglyme durchgeführt. $AlCl_3 \cdot$ Monoglyme lieferte keine brauchbaren Kristalle.

Abb. 3.4: IR-Spektrum von $AlCl_3 \cdot$ Monoglyme (Nujol-Verreibung)

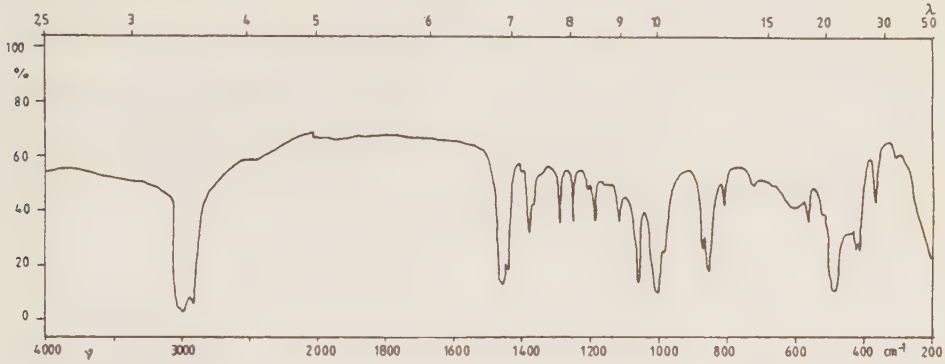
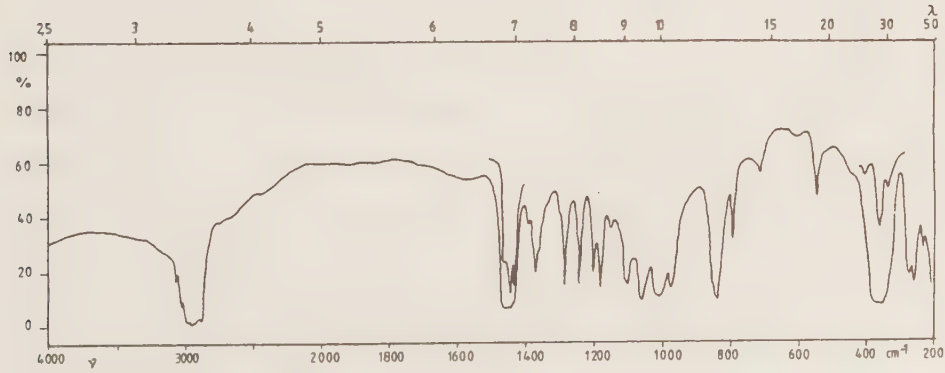


Abb. 3.5: IR-Spektrum von $GaCl_3 \cdot$ Monoglyme (Nujol-Verreibung)



3.2.5.1 Röntgenstrukturanalyse von $[GaCl_2(C_4H_{10}O_2)_2]^+ GaCl_4^-$, cis-Dichloro, bis(monoglyme)gallium(III) Tetrachlorogallat(III), 3.1

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 3.1 erhielt man durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Methylenchloridlösung auf RT. 3.1 bildet orthorhombische, farblose Kristalle, als Raumgruppe wurde $Pca2_1$ mit Z = 4 bestimmt. In Tabelle 3.2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengestellt. Abb. 3.5 zeigt 3.1. (Es handelt sich um vorläufige Ergebnisse; der R-Wert beträgt 5.3%.)

Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in Grad) in 3.1 (Standardabweichungen in Klammern, die Bezeichnung der Atome erfolgt wie in Abb.3.5)

Bindungslängen:

Ga1 - Cl1	2.240 (17)	Ga2 - Cl5	2.187 (13)
Ga1 - Cl2	2.179 (5)	Ga2 - Cl6	2.220 (13)
Ga1 - Cl3	2.170 (7)	Ga2 - O1	2.266 (34)
Ga1 - Cl4	2.101 (16)	Ga2 - O2	2.066 (22)
		Ga2 - O4	2.176 (32)
		Ga2 - O3	1.959 (23)

Bindungswinkel:

Cl1 - Ga1 - Cl2	106.5 (6)	Cl5 - Ga2 - O2	167.4 (7)
Cl1 - Ga1 - Cl4	109.8 (6)	O4 - Ga2 - O2	77.7 (1.0)
Cl2 - Ga1 - Cl3	108.1 (6)	Cl6 - Ga2 - O3	93.7 (7)
Cl2 - Ga1 - Cl4	113.5 (6)	Cl5 - Ga2 - Cl6	100.8 (5)
		O1 - Ga2 - O2	79.2 (1.0)
		O1 - Ga2 - Cl6	93.8 (9)

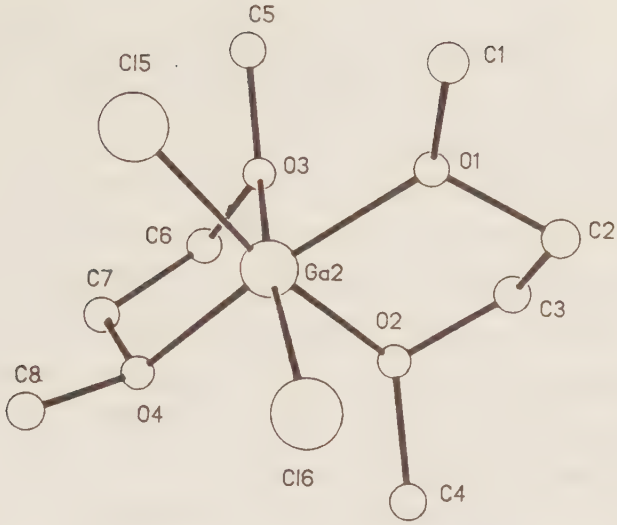


Abb. 3.6: ORTEP-Plot von $[GaCl_2(C_4H_{10}O_2)_2]^+$

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die auf Grund der IR-Daten gefolgerte ionische Struktur. Es können die Einheiten $[GaCl_2(Monoglyme)_2]^+$ und $GaCl_4^-$ identifiziert werden. Im Anion ist Ga tetraedrisch von vier Cl-Atomen umgeben, die Abweichung vom Tetraederwinkel beträgt maximal 4 °. Die Bindungslängen Ga-Cl sind innerhalb der Standardabweichungen gleich lang (2.173 Å) und liegen in dem für $GaCl_4^-$ typischen Bereich (Radius Ga (tetraedrisch) = 1.26 Å, Radius Cl (Einfachbindung) = 0.99 Å) [46]. Analoges gilt für die Ga-Cl-Bindungslängen im Kation. Ga ist im Kation leicht verzerrt oktaedrisch von zwei Cl-Atomen und vier O-Atomen umgeben. Die weniger elektronegativen Cl-Atome (im Vergleich zum O) nehmen, wie zu erwarten, äquatoriale Positionen ein, die Abweichungen vom 90 °-Winkel betragen bis zu 10 °.

Ebenfalls in der cis-Position sind die Cl-Atome in $[GaCl_2(bpy)_2]^+$ (B) angeordnet [47]. Wie auch in 3.1 wäre im Falle einer trans-Stellung eine sterische Hinderung der α-Wasserstoffatome der Bipyridyl-Liganden gegeben. Dagegen

stehen in $[GaCl_2(py)_4]^+$ [48] (C) die Cl-Atome trans zueinander, da hier durch eine Verdrillung der Pyridinringe die Abstoßung der α-H-Atome minimiert wird. Erwartungsgemäß sind in C die Ga-Cl-Bindungen mit 2.308(5) und 2.317 (5) Å länger als in B (2.265(1) Å), dessen Ga-Cl-Abstand analog denen in 3.1 (2.187(13) und 2.220(13) Å) ist. Der Ga-O-Abstand in 3.1 ist innerhalb der Standardabweichung vergleichbar mit dem in $GaCl_3 \cdot$ 1,4-Dioxan (2.206(6) Å), wobei 1,4-Dioxan ebenfalls als bidentater Ligand wirkt [40]. Dagegen ist in $Ga_2Cl_4 \cdot$ 2Dioxan [49] der Ligand monodentat und so der Ga-O-Abstand erheblich verkürzt (2.021(5), 2.033(5) Å).

Während somit die Röntgenstrukturanalyse für $GaCl_3 \cdot$ 2Pyridin, $GaCl_3 \cdot$ 2,2'-bipyridyl und für $GaCl_3 \cdot$ Monoglyme, 3.1, Strukturen mit vier- und sechsfach koordinierten Ionen ergibt, liegt Ga z. B. in $GaCl_3 \cdot$ 1,4-Dioxan [40] fünffach koordiniert vor. $Ga_2Cl_4 \cdot$ 2Pyridin [50] weist eine ethanähnliche Struktur mit einer Ga-Ga-Bindung auf.

3.2.6 Das System $GaCl_3$/Diglyme

Vers. 3.14 Das ^{71}Ga-NMR-Spektrum einer 0.34 M Lösung zeigt ein intensitätsschwaches Signal bei 329 und ein starkes Signal bei 261 ppm . Beim Verdünnen der Lösung mit Diglyme verschwindet das Signal bei $\delta^{71}Ga$ = 329.6 im Untergrund (s. Tab. 3.5, S. 106). Auf Grund seiner chemischen Verschiebung muß dieses Signal eine vierfach koordinierte Ga-Spezies repräsentieren, über deren Struktur infolge der geringen Intensität des Signals keine Aussage gemacht werden kann. Das Signal bei 261 ppm schärft mit Verdünnung der Lösung auf ($h_{1/2}$: 260 → 160 Hz) und kann dem Tetrachlorogallat-Anion zugeordnet werden. Ein solvatisiertes Kation $GaCl_2^+$, wie es entsprechend für $AlCl_3$ in Diglyme angenommen wird [34], kann hier, wahrscheinlich aus meßtechnischen Gründen (Linienbreite), nicht nachgewiesen werden.

3.2.7 Die Systeme $AlCl_3$/1,4-Dioxan und $GaCl_3$/1,4-Dioxan

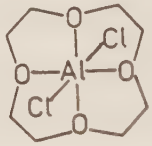
Vers. 3.9, 3.15 Wie bereits erwähnt, liegen Ga und Al in ihren Addukten mit 1,4-Dioxan fünffach koordiniert vor, wobei kettenförmige Polymere gebildet werden [39,40]. Es erhebt sich die Frage, ob auch in Lösung die Fünffachkoordination erhalten bleibt und somit 1 : 2-Addukte des Typs $ECl_3 \cdot 2$ 1,4-Dioxan (E = Al, Ga) entstehen. Daß die Adduktbildung auch in Lösung überwiegt, zeigt für die Al-Komponente das mit 1500 Hz sehr breite Signal bei $\delta^{27}Al = 66$. $AlCl_4^-$ ist ^{27}Al-NMR-spektroskopisch nicht nachzuweisen. Auch für E = Ga kann die Bildung von $GaCl_4^-$ ausgeschlossen werden, da im ^{71}Ga-NMR sein Signal nicht registriert werden kann. Es liegt also ein Addukt vor. Verdünnen der Lösung führt nicht zu einer NMR-spektroskopisch nachweisbaren Dissoziation. Die Leitfähigkeitsmessungen bestätigen die Folgerung, daß in Lösung keine wesentliche Dissoziation erfolgt, d. h. daß nur neutrale Addukte $AlCl_3 \cdot 2$Dioxan und $GaCl_3 \cdot 2$Dioxan vorliegen.

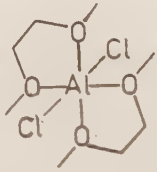
3.2.8 Das Verhalten von $AlCl_3$ gegen Kronenether

In der Reihe der cyclischen Polyether 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 nimmt der Käfigdurchmesser von 1.2 Å über 1.72 - 1.84 Å auf 2.67 - 2.86 Å zu [51]. Der Durchmesser des Al^{3+}-Kations beträgt 1.34 Å [42]. Während $AlCl_3$ mit einfachen Ethern 1 : 1-Addukte bildet, dissoziert es in Glymen mit zunehmender Kettenlänge immer stärker. Nach F. Wada [41] liegen 1 : 1- und 1 : 2-Addukte zwischen Benzo-15-Krone-5 und $AlCl_3$ vor. Atwood et al.[42] konnten aber 1985 die Existenz einer ionischen Verbindung für den diesem Produkt nahe verwandten Komplex $[AlCl_2$Benzo-15-Krone-5$][AlCl_3Et]$ beweisen. In ihm ist das Al an alle fünf Sauerstoffatome des cyclischen Polyethers gebunden und somit siebenfach koordiniert.

Vers. 3.16-3.19 In den vorliegenden Untersuchungen wurden zunächst die unsubstituierten Kronenether 12-Krone-4, 15-Krone-5 und 18-Krone-6 in Toluol oder Hexan mit

$AlCl_3$ umgesetzt. In allen drei Fällen zeichnen sich die farblosen Reaktionsprodukte durch Unlöslichkeit in Kohlenwasserstoffen und sehr geringe Löslichkeit in chlorierten Kohlenwasserstoffen aus. Die ^{27}Al-NMR-Spektren ($CDCl_3$ oder CH_2Cl_2 als Lösungsmittel) zeigen für die Reaktionsprodukte von $AlCl_3$ mit 12-Krone-4 und 15-Krone-5 zwei Signale im Bereich für vierfach koordiniertes Aluminium. Für das Vorliegen von $AlCl_4^-$ spricht das schlanke Signal ($h_{1/2}$ = 32 - 62 Hz) bei $\delta^{27}Al$ = 102. Das intensitätsschwächere Signal bei ≈96 ppm läßt ein 1 : 1-Addukt vermuten. Daneben treten bei der Umsetzung mit 12-Krone-4 zwei weitere Spezies mit hexakoordiniertem Al auf ($\delta^{27}Al(CH_2Cl_2/CDCl_3)$ = 29.6 und 22.4). Sie zeigen die entsprechenden Kationen des Typs $[AlCl_2(12\text{-Krone-}4)_n]^+$ (n = 1,2), wobei Al entweder im Käfig sitzend zu den vier Sauerstoffatomen Bindungen bildet oder zwei Kronenether verknüpft. Bei 15-Krone-5 verschwinden diese Signale wohl im Rauschen.

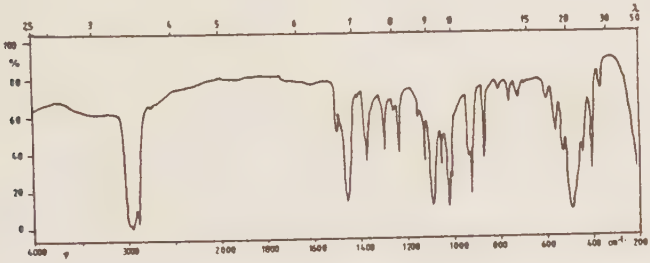


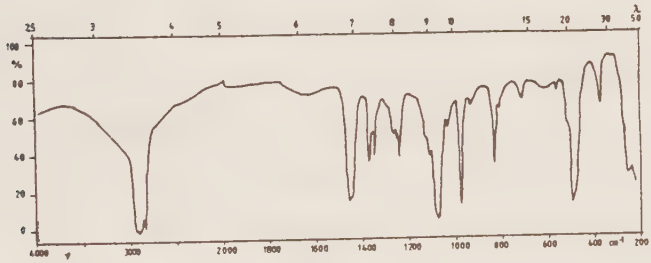


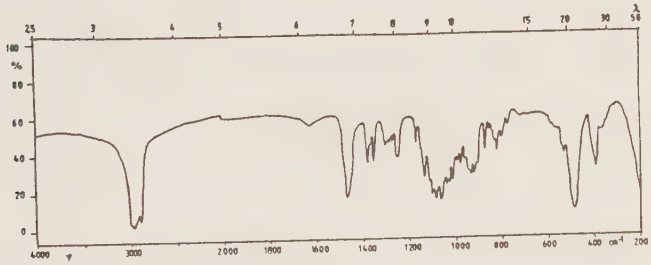
mögliche Komplexe mit Kronenethern

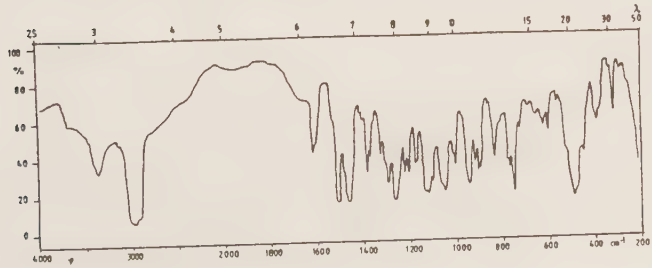
18-Krone-6 bildet, wie dem ^{27}Al-NMR-Spektrum zu entnehmen ist, kein Addukt mit $AlCl_3$, sondern führt zur Dissoziation des $AlCl_3$ in $AlCl_4^-$ ($\delta^{27}Al$ = 102, $h_{1/2}$ = 27 Hz) und $AlCl_2^+$ ($\delta^{27}Al$ = 19.1, schwach). Zum analogen Ergebnis führt die Umsetzung mit Dibenzo-18-Krone-6, wobei hier auch die geringere Donorkapazität der "Benzo"-Sauerstoffe neben dem größeren Käfigvolumen eine Rolle spielt. Bei allen Produkten der Reaktion von $AlCl_3$ mit Kronenethern tritt eine scharfe Bande im IR-Spektrum bei ca. 490 cm^{-1} auf, die das Vorliegen von $AlCl_4^-$ belegt. Die Analysendaten sprechen stets für eine Verbindung der Zusammensetzung $AlCl_3$: Kronenether = 2 : 1.

Abb. 3.7: IR-Spektren der Umsetzungen von $AlCl_3$ mit Kronenethern (Nujol-Suspension):a) 12-Krone-4, b) 15-Krone-5, c) 18-Krone-6 und d) Dibenzo-18-Krone-6





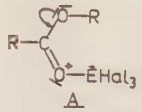




4. UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUM- UND GALLIUMTRICHLORID IN ESTERN: ESSIGSÄUREMETHYL-, ETHYL- UND PHENYLESTER

4.1 Einleitung

Seit langem ist bekannt [52], daß Ester Koordinationsverbindungen mit Aluminium- und Galliumhalogeniden des Typs $EHal_3 \cdot RCOOR'$ (E = Al,Ga; R,R' = Alkyl, Aryl) bilden. Diese zumeist kristallin erhältlichen 1 : 1-Addukte schmelzen typischerweise unter Zersetzung (Alkylhalogenide, etc.). Eine Schwächung der Carbonyl-CO-Bindung läßt sich sehr leicht im IR-Spektrum nachweisen, da die CO-Streckschwingung infolge der Koordination in der Frequenz erniedrigt und in der Intensität relativ zum freien Ester erhöht ist. Die Acyl-CO-Streckschwingung ist in Übereinstimmung mit A zu höheren Frequenzen verschoben.

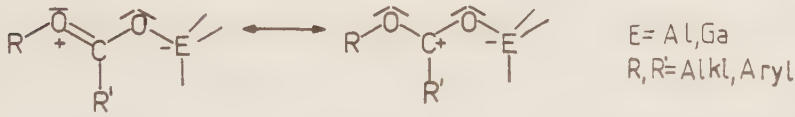


A

Verglichen mit den Ethern (Kap. 3) muß für die Ester, die auf Grund der Carboxylat-Funktion polarer und basischer sind, stärkeres Solvatations- und Koordinationsverhalten angenommen werden, obwohl die Dielektrizitätskonstanten sich nicht signifikant unterscheiden. Für Dimethylether wird DK = 5.02 (25 °C) und für Essigsäuremethylester DK = 6.7 (25 °C) angegeben [53].

Die meisten Addukte mit organischen, sauerstoffhaltigen Donatoren fallen als 1 : 1-Komplexe an, wobei Al tetraedrisch konfiguriert vorliegt (s. hierzu auch Kap. 3 - Ether, Kap.5 - Carbonate und Kap. 6 - Ketone). Ester besitzen zwei potentielle Sauerstoffdonatoren, wobei jedoch infolge der hohen negativen Formalladung und der besseren sterischen Zugänglichkeit der Carbonylfunktion der Angriff der Lewis-Säure dort begünstigt

ist. Außerdem wird in diesem Fall das Addukt durch Mesomerie stabilisiert.



Infrarot-spektroskopische Untersuchungen an Bor-Lewis-Säure-Addukten wie z. B. $PhBBr_2 \cdot L$, $PhBCl_2 \cdot L$ oder $BHal_3 \cdot L$ mit $L = CH_3COOEt$ [54,55] zeigen ebenso wie die an $AlCl_3 \cdot L_n$ (n = 1,2) [56], daß die Koordination in den Addukten wie erwartet über den Carbonylsauerstoff erfolgt. Ferner ist bekannt, daß $AlCl_3$ in Estern unter Dissoziation in $AlCl_4^-$ und $[AlCl(Ester)_5]^{2+}$ in Lösung geht [32].

In den folgenden Kapiteln wird unter Berücksichtigung NMR-spektroskopischer Untersuchungen an den Zentralatomen Al und Ga diskutiert, ob sich $AlCl_3$ bzw. $GaCl_3$ in Essigsäuremethyl-, -ethyl- und -phenylester unter Dissoziation oder Adduktbildung lösen. Hinzu kommen die NMR-spektroskopischen Ergebnisse von 1 : 1-Umsetzungen von $AlCl_3$ mit den Essigestern in apolaren Lösungsmitteln, da sich die Diskussion in der Literatur bezüglich der festen Addukte hauptsächlich auf IR-Daten stützt. Damit ist ein Vergleich mit den in der Lösung vorliegenden Spezies NMR-spektroskopisch möglich.

4.2 Aluminium- und Galliumtrichlorid in Essigsäuremethylester

Vers. 4.3 Eine 1.572 M Lösung von $AlCl_3$ in CH_3COOCH_3 zeigt im ^{27}Al-NMR-Spektrum zwei Signale im Bereich des vierfach koordinierten und zwei Signale im Bereich des sechsfach koordinierten Aluminiumions. Die Analyse der chemischen Verschiebungen ergibt unter Berücksichtigung der Linienbreiten, daß neben $AlCl_4^-$ ($\delta^{27}Al$ = 101.9; $h_{1/2}$ = 23 Hz) und den solvatisierten

Kationen cis/trans $AlCl_2^+/AlCl^{2+}$ ($\delta^{27}Al$ = 3.12; $h_{1/2}$ = 230 Hz und $\delta^{27}Al$ = -7.9; $h_{1/2}$ = 815 Hz) auch das 1 : 1-Addukt $AlCl_3 \cdot CH_3COOCH_3$ ($\delta^{27}Al$ = 87.6; $h_{1/2}$ = 380 Hz) in Lösung vorliegt. Dies steht im Gegensatz zu den Untersuchungen von Kidd und Truax [32], die nur Dissoziation beobachten konnten.

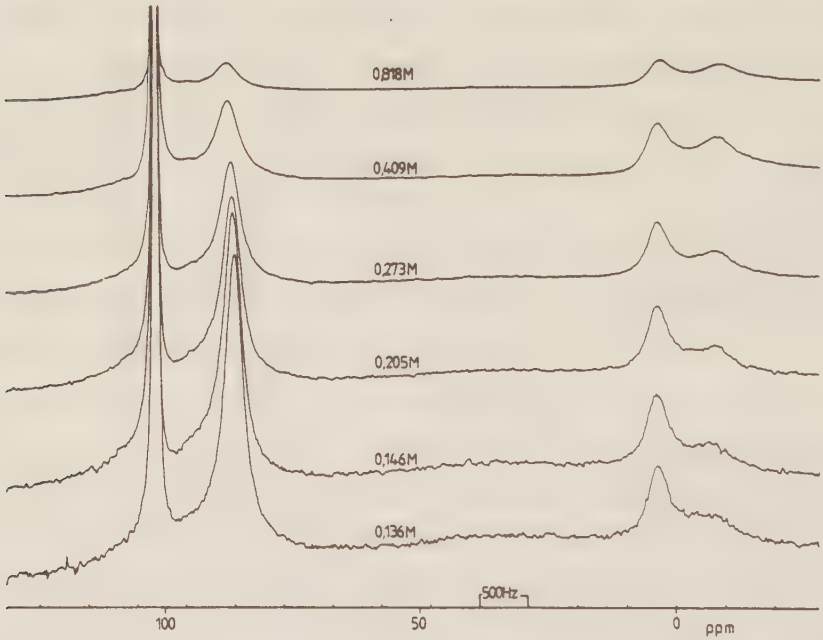


Abb. 4.1: Konzentrationsabhängigkeit der ^{27}Al-NMR-Verschiebungen von $AlCl_3$ in CH_3COOCH_3; T = 30 °C; Lock: C_6D_6 (s. Tab. 4.3, S. 120)

Vers. 4.1 Die Konzentrationserniedrigung der $AlCl_3$-Lösung in CH_3COOCH_3 auf 0.818 Mol/l (Abb. 4.1) führt zu keiner Veränderung (im Vergleich zur 1.572 M Lösung) im ^{27}Al-NMR-Spektrum. Bei diesen Konzentrationen an $AlCl_3$ liegt nur ca. 1/4 des $AlCl_3$ als Addukt in der Lösung vor. Mit steigender Verdünnung scheint die Adduktbildung begünstigt zu werden (s. Abb. 4.1). Gleichzeitig

verringert sich die Signalbreite des Adduktes. Im hexakoordinierten Bereich führt die Verdünnung zum Verschwinden des Signals der kationischen Spezies mit der Resonanz bei höherem Feld ($\delta^{27}Al = -7.2$), was auf einen Austauschprozeß zwischen den solvatisierten Kationen hinweist.

Vers. 4.2 Die temperaturabhängige ^{27}Al-NMR-spektroskopische Untersuchung einer 0.96 M Lösung von $AlCl_3$ in CH_3COOCH_3 (Abb.4.2) demonstriert, daß eine Temperatursenkung ebenso wie eine Konzentrationserhöhung zu einer scheinbaren Abnahme der Adduktkonzentration in Lösung führt. Man kann also auf eine Gleichgewichtsreaktion, wie sie durch die Gleichungen (4.1) und (4.2) charakterisiert wird, schließen.

$$2AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + AlCl_2^+ \qquad (4.1)$$

$$3AlCl_3 \rightleftharpoons 2AlCl_4^- + AlCl^{2+} \qquad (4.2)$$

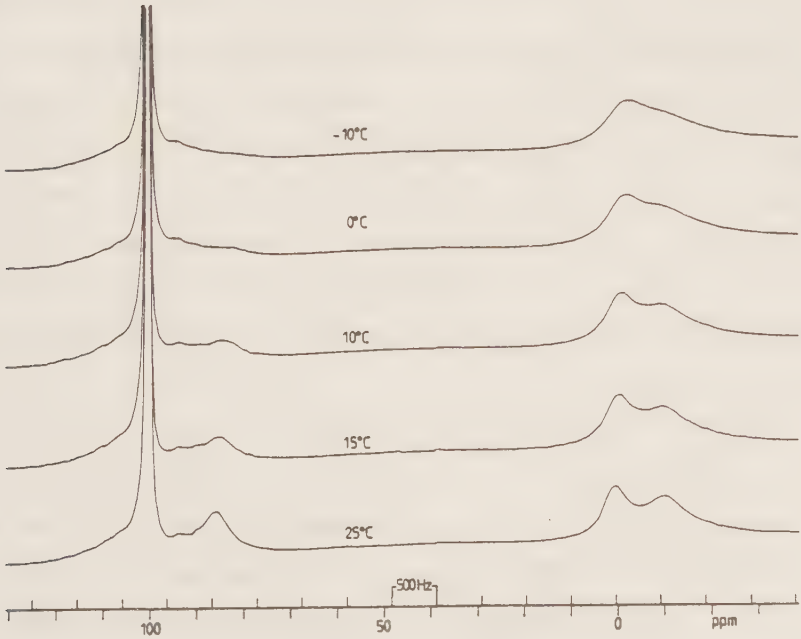


Abb. 4.2: Temperaturabhängige ^{27}Al-NMR-Spektren einer 0.96 M Lösung von $AlCl_3$ in CH_3COOCH_3; Lock: C_6D_6; (s. Tab. 4.4, S. 121)

Die Tatsache, daß mit zunehmender Verdünnung (Abb. 4.1) das Signal bei $\delta^{27}Al = \sim 87$ für das 1 : 1-Addukt aufschärft und daß eine Temperaturerniedrigung (Abb. 4.2) den entgegengesetzten Effekt zeigt, legt nahe, daß die chemischen Austauschprozesse beträchtlich zur Linienverbreiterung beitragen. Das unerwartete Verhalten der $AlCl_3$-Lösung , daß nämlich mit zunehmender Verdünnung die Adduktbildung überwiegt, kann auf die Viskosität der Lösung zurückgeführt werden. Bei höherer Konzentration erscheint infolge von Relaxationseffekten nur mehr ein schwaches Signal im NMR-Spektrum. Mit Erniedrigung der Viskosität durch Verdünnen bzw. analog durch Temperaturerhöhung wird das Signal intensiver.

Vers. 4.3 Die Äquivalentleitfähigkeit einer 0.51 M Lösung liegt bei 4.08 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$. Da die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels einen wesentlichen Einfluß auf die Dissoziation von $AlCl_3$ ausübt, liegt der genannte Wert für Lösungen von $AlCl_3$ in CH_3COOCH_3 im erwarteten Bereich. So zeigt beispielsweise eine 0.19 M Lösung von $AlCl_3$ in 1,2-Ethandiol (DK = 37.7, vgl. Kap. 2) eine Äquivalentleitfähigkeit von 11.83 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$ und eine 0.131 Lösung von $AlCl_3$ in Diisopropylether (DK = 3.88, vgl. Kap. 3) eine Äquivalentleitfähigkeit von 0.022 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$. Gut vereinbar sind diese Ergebnisse mit denen der ^{27}Al-NMR-Messungen: So liegt $AlCl_3$ in 1,2-Ethandiol voll dissoziiert vor, während in CH_3COOCH_3 ein Gleichgewicht zwischen dissoziierter Spezies und Addukt herrscht und in Diisopropylether hauptsächlich das Addukt auftritt.

Vers. 4.6 Im Gegensatz dazu zeigt eine Lösung von $GaCl_3$ in CH_3COOCH_3 eine um zwei Zehnerpotenzen niedrigere und damit vernachlässigbar geringe Leitfähigkeit (0.11 M Lösung: $\Lambda = 4.4 \cdot 10^{-2}$ $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$). Dieses Ergebnis und das ^{71}Ga-NMR-Signal bei 262 ppm, das mit einer Linienbreite von 2000 Hz das Vorliegen des symmetrischen, tetrakoordinierten Tetrachlorogallat-Anions *

---

* $^{71}Ga(H_2O/HCl) = 239 - 257$ ($h_{1/2} = 90 - 100$ Hz) [3]

ausschließt, führt zu dem Schluß, daß in Essigsäuremethylester keine we-
Vers. 4.5 sentliche Dissoziation von $GaCl_3$ stattfindet. Eine Erhöhung der $GaCl_3$-Konzentration in der Lösung auf 0.8 Mol/l hat erwartungsgemäß eine Verbreiterung des Signals im Bereich für vierfach koordiniertes Gallium zur Folge. Es ergibt sich somit, daß $GaCl_3$, anders als $AlCl_3$, ausschließlich als $GaCl_3 \cdot CH_3COOCH_3$ in Lösung geht.
^1H-, ^{13}C- und ^{17}O-NMR-Spektren ($\delta\,^{17}O(CH_3COOCH_3)$: 355 und 148 [57]), 0.8 M Lösung von $GaCl_3$ in CH_3COOCH_3: 354 und 151) zeigen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu denen des reinen Esters.

4.3 Aluminium- und Galliumtrichlorid in Essigsäureethylester

Vers. 4.8 Die ^{27}Al-NMR-spektroskopische Untersuchung einer 4.68 M Lösung von $AlCl_3$ in Essigsäureethylester liefert ein scharfes Signal bei 101.7 ppm, das dem Tetrachloroaluminat-Anion zugeordnet wird, erst bei einer 1.17 M $AlCl_3$-Lösung tritt ein Signal bei $\delta^{27}Al$ = 86.9 ($h_{1/2}$ = 335 Hz) auf, das das Vorliegen des 1 : 1-Adduktes belegt (Tab.4.6, S. 125). In Analogie zu den Versuchen mit CH_3COOCH_3 zeigt das ^{27}Al-NMR-Spektrum zwei Signale im Bereich für die sechsfach koordinierten Al-Kationen. Bei höher konzentrierter Lösung (2.34 M und 4.68 M) werden diese wenig intensiven Signale vom Rauschen verdeckt.

Vers. 4.7 Die in dieser Lösung stattfindenden Austauschprozesse sind auch über eine temperaturabhängige ^{27}Al-NMR-Messung nachweisbar (Abb. 4.3). Das Signal bei ca. -2.8 ppm schärft beim Übergang von 0 °C nach 10 °C etwas auf (1680 → 1550 Hz) und geht zwischen 20 °C und 50 °C in zwei Signale über, die mit Erhöhung der Temperatur zunächst schlanker werden. Bei 60 °C erfahren sie wiederum eine Verbreiterung. Das Signal für $AlCl_4^-$ ist bei Temperaturen bis 30 °C zunächst schmal (30 °C: $h_{1/2}$ = 38 Hz), erhöht

aber beim Übergang auf 40 °C die Linienbreite auf 70 Hz und zeigt damit, daß es am Austauschprozeß beteiligt ist. Im unteren Temperaturbereich befindet sich im ^{27}Al-NMR-Spektrum kein dem 1 : 1-Addukt entsprechendes Signal. Erst bei 20 °C, also in dem Temperaturbereich, in dem auch deutlich zwei unterscheidbare Signale für die Kationen auftreten, läßt sich bei δ^{27}Al = 88.2 ($h_{1/2}$ = 570 Hz) das Signal für das Addukt $AlCl_3 \cdot CH_3COOEt$ erkennen. Mit Erniedrigung der Meßtemperatur verschwindet das Signal erneut im Grundrauschen; der Versuch ist reversibel. Bei niedriger Temperatur hat demzufolge, wie auch bei den $AlCl_3$-Lösungen in Essigsäuremethylester, die Viskosität der Lösung einen entscheidenden Einfluß auf die NMR-Spektren.

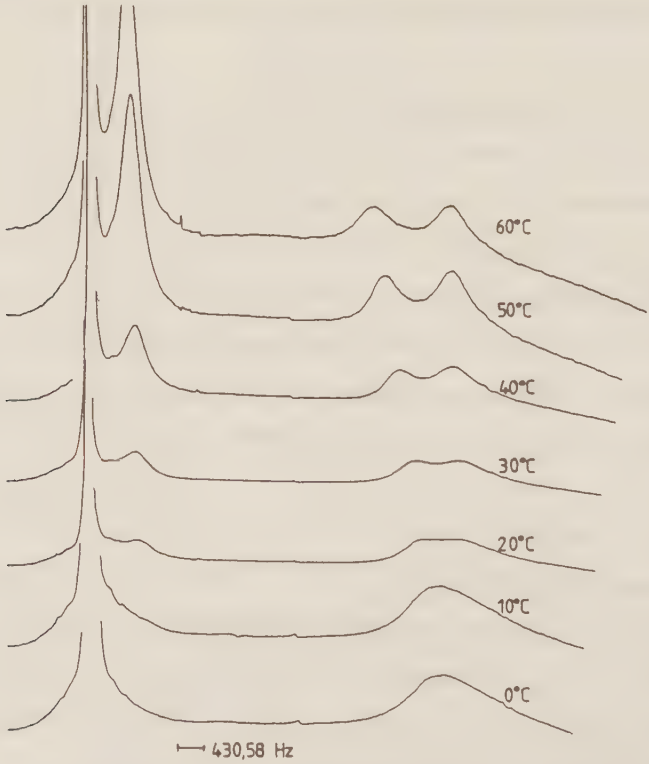


Abb. 4.3: Temperaturabhängige ^{27}Al-NMR-Spektren einer 1.275 M Lösung von $AlCl_3$ in $CH_3COOC_2H_5$; Lock: C_6D_6; (s. Tab. 4.5, S. 124)

Die Koordination des $AlCl_3$ über die Carbonylgruppe des Esters verdeutlicht das ^{13}C-NMR-Spektrum der Lösung mit einer Verbreiterung des Signals für $^{13}\underline{C}=O$. Aus den ^{1}H- und ^{17}O-NMR-Spektren lassen sich keine weiteren, signifikanten Aussagen ableiten.

Die Äquivalentleitfähigkeit einer 0.818 M Lösung von $AlCl_3$ in CH_3COOEt liegt bei RT bei 2.71 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$ und unterstützt somit die aus den NMR-Spektren hervorgehenden Ergebnisse: das 1 : 1-Addukt $AlCl_3 \cdot CH_3COOEt$ steht in Lösung im Gleichgewicht mit den solvatisierten Kationen.

Vers. 4.11 Für eine Lösung von $GaCl_3$ in CH_3COOEt kann, wie es auch für $GaCl_3$ in CH_3COOCH_3 (Kap. 4.2) der Fall ist, keine signifikante Äquivalentleitfähigkeit bestimmt werden ($\Lambda = 2.99 \cdot 10^{-2}$ $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}/35$ °C). Die 0.177 M Lösung zeigt im ^{71}Ga-NMR-Spektrum ein einziges Signal bei 260 ppm ($h_{1/2}$ = 5300 Hz), das vierfach koordiniertem Ga entspricht und auf Grund der chemischen Verschiebung und der hohen Linienbreite dem Addukt $GaCl_3 \cdot CH_3COOEt$ zugeordnet werden kann. Im IR-Spektrum einer 0.35 M Lösung findet man eine Bande bei 455 cm^{-1}. Diese tritt im Spektrum des reinen Essigsäureethylesters nicht auf und ist als GaCl-Streckschwingung interpretierbar.

4.4 Aluminium- und Galliumtrichlorid in Essigsäurephenylester

Vers. 4.12, 4.13 Erhöht man den sterischen Anspruch des Esters und wählt einen Arylester als Lösungsmittel, so weist das ^{27}Al-NMR-Spektrum einer 2.75 M Lösung von $AlCl_3$ in $CH_3\underline{COOPh}$ ein einziges Signal bei 103.2 ppm auf, das trotz der hohen Linienbreite von 220 Hz dem $AlCl_4^-$ zugeordnet werden kann. Eine Verdünnung der Lösung auf 0.044 Mol/l $AlCl_3$ läßt das Signal aufschärfen: $h_{1/2}$ = 64 Hz. Daneben ändert sich auch die Viskosität des Esters. CH_3COOMe zeigt bei 25 °C einen Wert von 0.364 cp, CH_3COOEt unterscheidet sich mit 0.426 cp/25 °C nicht signifikant, aber bei CH_3COOPh steigt sie auf

1.799 cp/45 °C an. Das Signal des entsprechenden Kations ist auf Grund der Viskosität der 2.75 M Lösung, die ebenso für die hohe Linienbreite des Signals für $AlCl_4^-$ verantwortlich ist, nicht zu erkennen.

Kein signifikantes Signal zeigt das ^{17}O-NMR-Spektrum. Die infolge des elektrischen Quadrupolmomentes von $0.0263 \cdot 10^{-24}$ $e \cdot cm^2$ (für Sauerstoff) große natürliche Linienbreite [29] führt zu einem kleinen Wert für T_1. Eine zusätzliche Beeinflussung von T_2 durch die erhöhte Viskosität macht sich somit in einer starken Linienverbreiterung bemerkbar.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum wird die Beteiligung des Esters an der Solvathülle der Kationen (s.Vers. 4.12, S. 128) in einem Tieffeldshift des Carbonylkohlenstoffes um 6.6 ppm erkennbar. Im ^1H-NMR-Spektrum treten jeweils zusätzliche, zu tiefem Feld verschobene, schwache Signale auf, die dem koordinierten Ester zuzuordnen sind.

Bedingt durch die Viskositätsabnahme bei Verdünnung der Lösung auf 1.088 Mol/l $AlCl_3$, zeigt das ^{27}Al-NMR-Spektrum ein intensitätsschwaches, breites Signal bei ~-18 ppm (s. Tab. 4.9 und Abb. 4.4). Ein Vergleich der ^{27}Al-NMR-Spektren der $AlCl_3$-Lösungen in den drei Estern CH_3COOR (R = CH_3, C_2H_5, Ph) ergibt, daß sich in Abhängigkeit von R die Signallage der hexakoordinierten Al-Spezies von $-CH_3$ und $-C_2H_5$ nach -Ph zu hohem Feld verschiebt. Zieht man in Betracht, daß bei tiefem Feld relativ zu $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ tetrakoordiniertes Al liegt und daß mit zunehmender Koordinationszahl das ^{27}Al-NMR-Signal zu tiefer Frequenz wandert, so läßt sich die Hochfeldverschiebung mit einer erhöhten Elektronendichte am Rest R erklären. Das Aluminium ist in den Lösungen von $AlCl_3$ in CH_3COOPh um ca. 10 ppm besser abgeschirmt als im Falle von $CH_3COOAlkyl$. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch Lösungen von $AlHal_3$ in C_6H_5CN und CH_3CN: So liegt das ^{27}Al-NMR-Signal für $[Al(C_6H_5CN)_6]^{3+}$ bei -46 ppm, während $[Al(CH_3CN)_6]^{3+}$ bei -32 ppm ein Signal liefert [9,59]. Die Erniedrigung der $AlCl_3$-Konzen-

tration in der Essigsäurephenylesterlösung führt neben der Signalaufschärfung zum Sichtbarwerden einer zweiten, hexakoordinierten Spezies bei $\delta^{27}Al = -0.4$ (Abb. 4.4).

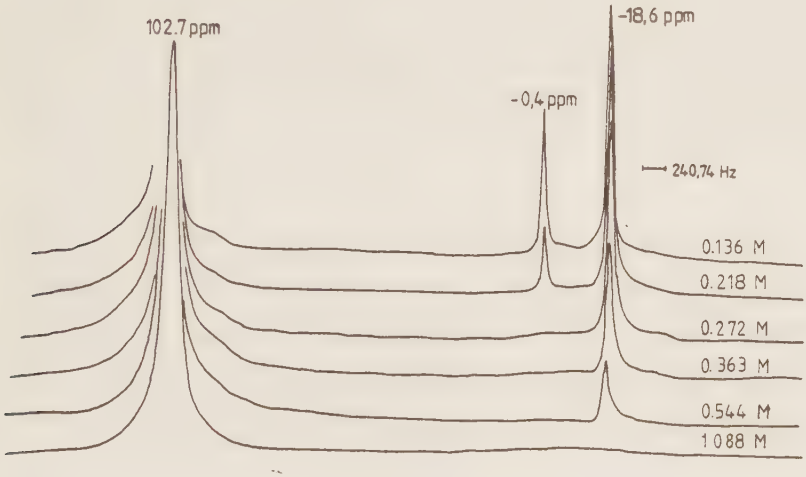


Abb. 4.4: ^{27}Al-NMR-Spektren von $AlCl_3$ in CH_3COOPh bei verschiedenen Konzentrationen; T = 30 °C; Lock: $CDCl_3$; (s. Tab. 4.8, S. 129)

Lösungen von $AlCl_3$ in CH_3CN [60] und Dimethylformamid [61] zeigen im ^{27}Al-NMR-Spektrum im sechsfach koordinierten Bereich, analog den hier untersuchten Lösungen, ebenfalls mehrere Signale. Dort wird auf Grund der Tatsache, daß der Ersatz eines Stickstoffes durch ein Chlor als Liganden zur Entschirmung des Al-Kerns führt, eine Zuordnung der Signale getroffen. Übertragen auf das hier diskutierte Problem bedeutet dies, daß es sich bei dem bei tieferem Feld ($\delta^{27}Al = -0.4$) liegenden Signal um das Kation mit dem höheren Chlorgehalt handelt. (Andererseits zeigt Sauerstoff im Gegensatz zum Stickstoff eine höhere Elektronegativität als Chlor, womit eine geringere Abschirmung des Aluminiums bei Ersatz von Chlor durch den Ester gefolgert werden kann.)

In keinem Fall zeigen die ^{27}Al-NMR-Spektren der Lösungen von $AlCl_3$ in CH_3COOPh ein zweites Signal im vierfach koordinierten Bereich, das dem 1 : 1-Addukt entspräche. Die Äquivalentleitfähigkeit (Tab. 4.9, S.128) liegt aber etwa um den Faktor sechs niedriger, verglichen mit den Lösungen der Alkylester. Die geringere Ionenbeweglichkeit in der viskoseren Lösung dürfte für die niedrigeren Werte verantwortlich sein. Die Viskosität führt zudem zu verbreiterten NMR-Signalen, womit das Vorliegen des Adduktes nicht ausgeschlossen ist.

Vers. 4.15 $GaCl_3$ zeigt in Essigsäurephenylester keine meßbare Leitfähigkeit. Das ^{71}Ga-NMR-Spektrum einer 0.14 M Lösung liefert ein Signal im vierfach koordinierten Bereich des Ga bei 262 ppm. Damit bestätigt sich, daß $GaCl_3$ in Estern wie auch schon in Ethern im Gegensatz zum $AlCl_3$ nicht zur Dissoziation neigt, sondern als ein undissoziiertes Addukt vorliegt.

4.5 Addukte von $AlCl_3$ mit Essigestern

$AlCl_3$ reagiert mit CH_3COOCH_3 und CH_3COOPh nach Gleichung (4.3) in einem apolaren Lösungsmittel zu den festen Addukten 4.1 und 4.2, deren wichtigste spektroskopische Daten in Tab. 4.1 aufgeführt sind.

$$AlCl_3 + CH_3COOR \longrightarrow AlCl_3 \cdot CH_3COOR \qquad (4.3)$$

Vers. 4.4, 4.14, 4.10

R = CH_3 4.1
R = Ph 4.2
R = C_2H_5 4.3

Bei der Umsetzung mit CH_3COOEt fällt das Reaktionsprodukt als Öl an. Das ^{27}Al-NMR-Spektrum dieses Produktes (in $CDCl_3$) zeigt neben dem Signal für das Addukt 4.3 ein Signal für $AlCl_4^-$ bei 101.8 ppm. Der Versuch, durch Kristallisation 4.3 rein zu erhalten, schlägt fehl. (Jedoch lassen

Vers. 4.8 sich aus einer gesättigten Lösung von $AlCl_3$ in CH_3COOEt farblose Kristalle isolieren. Dem ^{27}Al-NMR-Spektrum dieser in CH_2Cl_2 schlecht löslichen Verbindung ist zu entnehmen, daß es sich nicht um das Addukt 4.3, sondern um eine ionisch aufgebaute Spezies handelt. Sowohl das NMR-Signal bei $\delta\,^{27}Al$ = 103 ($h_{1/2}$ = 54 Hz) als auch die scharfe Bande im IR-Spektrum bei 480 cm^{-1} deuten auf das Anion $AlCl_4^-$ hin. Die Koordination des Esters an Al zeigt sich in einer Abschwächung der $\nu C{=}O$ um 107 cm^{-1} und im Fehlen der Carboxylbande bei 1240 cm^{-1}.

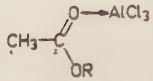
4.5.1 NMR-Spektren

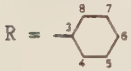
NMR-Daten der Verbindungen 4.1 - 4.3 befinden sich in den Tabellen 4.1 und 4.2. Folgende spektroskopische Befunde belegen eine Bindung an den Carbonylsauerstoff des Esters.

1. $\delta\,^{27}Al$: Die ^{27}Al-chemischen Verschiebungen von 4.1 - 4.3 liegen in dem engen Bereich von 94 ± 1.5 ppm. Sie zeigen damit keine signifikante Schwankung; der δ-Wert entspricht vierfach koordiniertem Al. Im Unterschied zu den Signalen, die in den $AlCl_3$-Lösungen den Addukten zugeordnet werden, sind sie aber um ca. 8 ppm zu tiefem Feld verschoben.

2. $\delta\,^{13}C$: Die Kohlenstoffkerne der Carbonylgruppen erfahren im Vergleich zum reinen Ester einen beträchtlichen Abschirmungsverlust von 13.5 - 15.6 ppm. Damit ist eine Koordination des $AlCl_3$ über die Carbonylfunktion gesichert. Der C3-Kohlenstoff zeigt nur im Falle des Methylesters eine deutliche Tieffeldverschiebung (7.8 ppm), während beim Ethyl- und Phenylester die ^{13}C-NMR-Verschiebungen durch die $AlCl_3$-Addition nahezu unbeeinflußt bleiben ($\Delta\delta\,^{13}C$: 0.6 bzw. 0.9 ppm).

Tab. 4.1: ^{27}Al-NMR-Daten und ausgewählte IR-Daten der Addukte 4.1 - 4.3 (NMR: $CDCl_3$; IR: Nujol-Verreibung; IR-Daten der reinen Ester in Klammern)



	δ^{27}Al ($h_{1/2}$(Hz))	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1})	ν_{-CCOO-} (cm^{-1})
R = $\overset{3}{C}H_3$ 4.1	94.1 (200)	1615 (1740)	1045 (1240, 1045)
R = $\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H_3$ 4.3	101.8 93.0 (400)	1622[56] (1775)	1042[56] (1230, 1040)
R =  4.2	95.1 (530)	1605 (1764)	1170, 1140 (1215, 1190)

Tab. 4.2: ^{13}C-NMR-Daten der Addukte 4.1 - 4.3 in $CDCl_3$ und ^{13}C-NMR-Daten der reinen Ester in $CDCl_3$ in Klammern; Nummerierung der Atome s. Tab. 4.1

Verbindung	δ^{13}C					
	C_1	C_2	C_3	$C_{4,8}$	$C_{5,7}$	C_6
4.1	22.3 (19.8)	184.8 (170.6)	58.6 (50.8)			
4.3	22.4 (22.2)	183.4 (170.0)	59.3 (59.9)	13.2 (14.0)		
4.2	22.7 (20.1)	184.1 (168.5)	149.5 (150.4)	130.4 (128.3)	128.8 (125.1)	119.8 (121.1)

3. δ^1H: Die ^{1}H-NMR-Daten zeigen die gleichen Trends wie die ^{13}C-NMR-Daten.

4. δ^{17}O: In keinem Fall gelang es, verwertbare ^{17}O-NMR-Spektren aufzunehmen.

5. IR-Spektren: In allen Fällen sind in den Addukten die Banden für die C=O-Valenzschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Hierbei stellt man eine Korrelation mit den ^{13}C-NMR-Daten fest. Den stärksten Tieffeldshift weist das Carbonylkohlenstoffatom in 4.2 mit 15.6 ppm auf. Ebenso zeigt sich im IR-Spektrum die Schwächung der Doppelbindung mit einer Verschiebung der CO-Bande um 159 cm^{-1} am deutlichsten. An zweiter Stelle steht das Addukt mit Essigsäuremethylester, wobei hier im ^{13}C-NMR die Verschiebung 14.2 ppm, im IR-Spektrum 125 cm^{-1} beträgt. Die Carboxylbanden bei ca. 1240 und 1049 - 1190 cm^{-1} werden durch die Koordination des Esters ebenfalls beeinflußt: Bei dem aliphatischen Ester fehlt die höherfrequente Bande, während sie beim Phenylester eine Verschiebung um 45 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen zeigt. Die zweite Carboxylbande bleibt für die aliphatischen Ester unverändert und macht bei dem Phenylester eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen mit. Im Bereich der Al-Cl- und Al-O-Valenzschwingungen sind alle Banden breit.

4.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

$AlCl_3$ löst sich in Essigsäureestern nur zum Teil unter Dissoziation. Daneben liegt in Lösung auch das 1 : 1-Addukt vor, das für alle drei Ester isoliert und charakterisiert wurde. Die elektrische Leitfähigkeit zeigt allgemein deutlich niedrigere Werte, als sich bei vollständiger Dissoziation ergeben müßten. Die temperatur- und konzentrationsabhängigen ^{27}Al-NMR-Messungen belegen, daß in der Lösung 1 : 1-Addukt und die Ionen $AlCl_4^-/AlCl_2^+$ und/oder $AlCl^{2+}$ miteinander im Gleichgewicht stehen. Das Vorliegen des hochgeladenen Kations $[Al(Ester)_6]^{3+}$ kann auf Grund der NMR-spektroskopischen Befunde ausgeschlossen werden.

Für die Lösungen von $AlCl_3$ in Essigsäurephenylester kann mittels der

^{27}Al-NMR-spektroskopischen Befunde keine eindeutige Aussage bezüglich des 1 : 1-Adduktes gemacht werden. Die Ergebnisse der Äquivalentleitfähigkeitsmessungen deuten auf das Vorliegen von $AlCl_3 \cdot CH_3COOPh$ in Lösung hin.

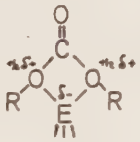
Wie durch Leitfähigkeits- und NMR-Messungen gezeigt werden kann, liegt die Lewis-Säure $GaCl_3$ in Lösung als 1 : 1-Addukt vor.

5. UMSETZUNGEN VON ALUMINIUM- UND GALLIUMTRICHLORID MIT DIETHYLCARBONAT UND ETHYLENCARBONAT

5.1 Einleitung

Alkylcarbonate, also Diester der Kohlensäure der allgemeinen Formel $(RO)_2CO$, werden nicht im Zusammenhang mit monofunktionellen Estern (Kap. 4) behandelt, da auf Grund der zweiten Alkoxygruppe nicht nur monodentate sondern auch bidentate Koordination denkbar ist.

A



B

E = Al, Ga

R = Alkyl, Aryl

Die Dielektrizitätskonstante von Diethylcarbonat beträgt mit einem Wert von DK = 2.820 (20 °C) fast nur die Hälfte der des Essigsäuremethylesters (DK = 6.02/25 °C) [58]. Dennoch zählen die Carbonate, ebenso wie die Ester, zu den polaren, aprotischen Lösungsmitteln.

Als Vertreter der Alkylcarbonate für die Umsetzungen mit $AlCl_3$ und $GaCl_3$ dienten in dieser Arbeit Diethylcarbonat und ein cyclischer Kohlensäureester, das Ethylencarbonat.

5.2 $AlCl_3$ und Diethylcarbonat (CAD)

Vers. 5.2 Der Versuch, eine Lösung von $AlCl_3$ in CAD herzustellen scheitert , da sofort nach Zugabe des $AlCl_3$ die farblose Verbindung $AlCl_3 \cdot CAD$, 5.1 ausfällt, die bei RT auch in einem hohem Überschuß an CAD unlöslich ist.

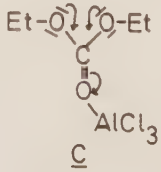
Vers. 5.1 — 5.1 ist ebenfalls bei der Umsetzung von CAD mit $AlCl_3$ in Et_2O erhältlich und konnte auf Grund seiner analytischen und spektroskopischen Daten als das 1 : 1-Addukt $AlCl_3 \cdot$ CAD identifiziert werden. Seine ^{27}Al-chemische Verschiebung liegt im Bereich für sauerstoffgebundene, vierfach koordinierte $AlHal_3$-Addukte ($\delta^{27}Al(C_6D_6) = 94$) [5], womit eine bidentate Koordination gemäß B ausgeschlossen werden kann. Die Linienbreite von 330 Hz entspricht der unsymmetrischen Umgebung des Al-Atoms.

In 5.1 ist das C-Atom der Carbonylfunktion nur um 2.4 ppm (s. Tab. 5.1) weniger gut abgeschirmt, während der O-^{13}CH_2-Kohlenstoff um 5.2 ppm zu tiefem Feld verschoben wird. In Addukten der Essigsäureester CH_3COOR mit $AlCl_3$ (Kap. 4.4) beträgt der Abschirmungsverlust dagegen je nach Substituenten R $\Delta\delta^{13}C$ 13.5 - 15.6 ppm.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt für die Methylenprotonen eine Tieffeldverschiebung von 0.45 ppm, für die Methylprotonen von 0.21 ppm im Vergleich zum reinen CAD und weicht somit nicht vom erwarteten Verhalten ab.

Im ^{17}O-NMR-Spektrum macht sich die Adduktbildung in einer starken Verbreiterung der Signale und in einer Tieffeldverschiebung der Resonanz für den Carbonylsauerstoff um $\Delta\delta^{17}O \sim 66$ ppm bzw. einer Hochfeldverschiebung um ca. 25 ppm für $-C_2O-$ im Vergleich zum reinen CAD bemerkbar [29].

Im IR-Spektrum verschiebt sich die Bande der Carbonylgruppe von 1745 cm^{-1} im reinen Ester nach 1640 cm^{-1} im Addukt 5.1, wobei sie an Intensität gewinnt. Die EtOC-Streckschwingung ist gemäß C um 85 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben.



Die Bande bei 570 cm^{-1} kann der ν(Al-O)-Schwingung zugeordnet werden [62], bei den Banden bei 490 cm^{-1} und 460 cm^{-1} handelt es sich wahrscheinlich um Al-Cl-Streckschwingungen (s. Abb. 5.1).

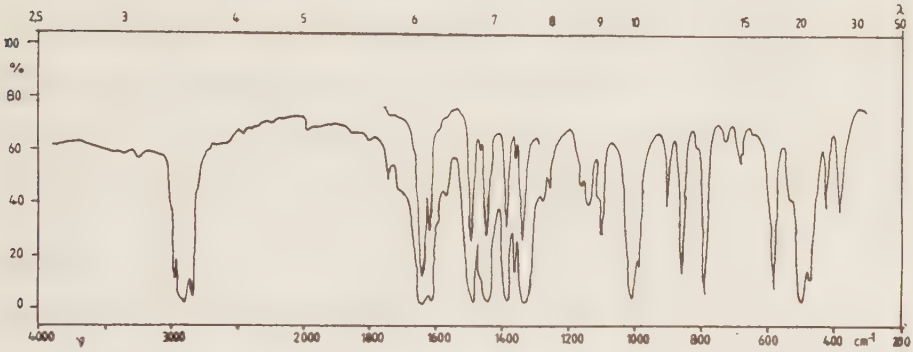
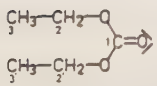


Abb. 5.1: IR-Spektrum von 5.1 (Nujol-Verreibung)

Bringt man 5.1 in siedendem, überschüssigem CAD in Lösung und hält sechs Std. bei dieser Temperatur, so kann nach dem Abkühlen auf RT eine farblose Verbindung (5.2) isoliert werden, die im ^{27}Al-NMR-Spektrum in C_6D_6 eine Resonanz bei 64.1 ppm zeigt. Die Signallage entspricht fünffach koordiniertem Aluminium, die Linienbreite ist mit 550 Hz größer als im 1 : 1-Addukt $AlCl_3 \cdot$CAD, 5.1. Die Analysendaten sprechen für eine Verbindung der Stöchiometrie $AlCl_3$/2CAD, 5.2.

Tab. 5.1: ^{13}C-NMR-Daten der Addukte 5.1 (in $CDCl_3$), 5.2 (in C_6D_6), 5.3 ($CDCl_3$) und des reinen CAD (in $CDCl_3$)

	CAD	$AlCl_3 \cdot$CAD 5.1	$AlCl_3 \cdot$2CAD 5.2	$GaCl_3 \cdot$CAD 5.3
C_1	154.5	156.9	182.3	160.0
$C_{2/2'}$	62.7	67.9	63.3	70.5
$C_{3/3'}$	13.3	14.0	14.1	13.7

Im Gegensatz zu 5.1 erleidet der Kohlenstoff der Carbonylgruppe im ^{13}C-NMR Spektrum von 5.2 einen Abschirmungsverlust von $\Delta^{13}C$ = 27.7 ppm. Die Ethylenkohlenstoffatome werden praktisch nicht beeinflußt. Im IR-Spektrum liegt die Carbonylbande um ca. 100 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Als starke Banden treten analog zu 5.1 bei 575 cm^{-1} die (Al-Cl)-Schwingung und bei 490 und 465 cm^{-1} die symmetrische bzw. antisymmetrische νAl-Cl-Schwingung auf. Im Protonenspektrum weisen die Signale einen schwachen Tieffeldshift auf. Den spektroskopischen Daten, unter besonderer Berücksichtigung der ^{27}Al-NMR-Verschiebung und der erhöhten Linienbreite, ist zu entnehmen, daß es sich bei 5.2 um das Diaddukt $AlCl_3 \cdot 2CAD$ handelt, wobei beide Estermoleküle über den Carbonylsauerstoff an das Al binden.

5.3 $GaCl_3$ und Diethylcarbonat (CAD)

Vers. 5.3 $GaCl_3$ löst sich im Gegensatz zu $AlCl_3$ in CAD bei RT. Im ^{71}Ga-NMR-Spektrum einer 0.53 M Lösung von $GaCl_3$ in CAD ist kein Signal zu erkennen. Dies deutet auf das Vorliegen des Adduktes $GaCl_3 \cdot CAD$ hin, da bei unsymmetrischer Umgebung am Ga-Atom ein sehr breites Signal zu erwarten ist. Die Messung der Äquivalentleitfähigkeit einer 0.203 M Lösung unterstützt diese Behauptung ($\Lambda(22\ ^{o}C) = 3.41 \cdot 10^{-3}\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$): das Produkt ist praktisch nicht dissoziiert.

Vers. 5.4 Zum Vergleich wurde $GaCl_3$ mit CAD in Pentan im Molverhältnis 1 : 1 umgesetzt. Die isolierte hellgelbe, kristalline Verbindung (5.3) zeigt in $CDCl_3$ im ^{71}Ga-NMR-Spektrum ebenfalls kein Signal. Im ^{13}C-NMR-Spektrum weist der Carbonylkohlenstoff - wie auch im Falle der Al-Verbindung 5.1 - eine geringere Tieffeldverschiebung als die Methylenkohlenstoffe auf (s. Tab. 5.1). Die Cl-Analyse spricht für eine Verbindung der Stöchiome-

trie $GaCl_3$/CAD. Es handelt sich also vermutlich bei 5.3 um das Ga-analoge 1 : 1-Addukt $GaCl_3 \cdot CAD$, das aller Wahrscheinlichkeit nach auch in Lösung vorliegt.

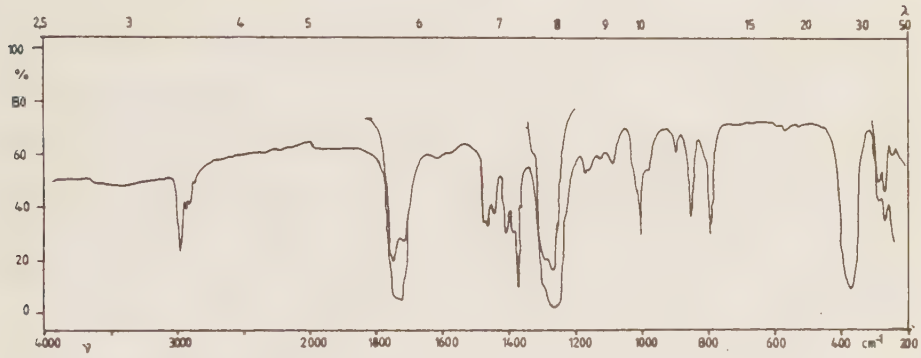


Abb. 5.2: IR-Spektrum von 5.3 (Nujol-Verreibung)

Im Gegensatz zu 5.1 zeigt das IR-Spektrum von 5.3 (s. Abb. 5.2) keine Verschiebung der Carbonylschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen, sondern eine zweite ν C=O-Bande bei 1715 cm^{-1}. Auch die C-O-Valenzschwingung ist entgegen 5.1 nicht verschoben. Im niederfrequenten Bereich deutet aber eine breite Bande mit Schulter bei 365 cm^{-1} ($\nu GaCl_3$) das Vorliegen von $GaCl_3$ in der Verbindung an.

5.4 Umsetzungen von $AlCl_3$ und $GaCl_3$ mit Ethylencarbonat

Vers. 5.5/ 5.6

Das bei RT feste Ethylencarbonat (Schmp.: 37 °C) wird in einem inerten Lösungsmittel wie Pentan oder Toluol mit $AlCl_3$ und $GaCl_3$ zur Reaktion gebracht. Die isolierbare feste Aluminiumverbindung zeigt im Gegensatz zur

Galliumverbindung keine Löslichkeit in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen und mäßige in chlorierten, so daß nur ^{27}Al- und ^{1}H-NMR-Spektren in $CDCl_3$ registriert werden konnten.

Die Al-Verbindung weist ein ^{27}Al-NMR-Signal bei 96.5 ppm auf. Die große Linienbreite (770 Hz) und die Signallage entsprechen tetrakoordiniertem, unsymmetrisch substituiertem Aluminium. Die chemische Analyse spricht für eine Zusammensetzung von $AlCl_3$: Ethylencarbonat = 2 : 3. Im IR-Spektrum sind alle Banden breit, da sich die Substanz schlecht mit Nujol verreiben läßt. Offensichtlich ist $AlCl_3$ an die Carbonylgruppe des Ethylencarbonats addiert, da die Carbonylbande um ca. 100 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen im Vergleich zu $(CH_2O)_2CO$ verschoben ist (s. auch Verbindung 5.1). Damit übereinstimmend liegt die Bande der C-O-Valenzschwingung bei 1240 cm^{-1}, während man sie im reinen Ethylencarbonat bei 1160 cm^{-1} findet. Die Verschiebung der CO-Bande um 80 cm^{-1} liegt somit in der gleichen Größenordnung wie bei 5.1 und läßt sich analog interpretieren. Der Bereich bei niedrigen Wellenzahlen zeigt die Banden der Al-Cl- und Al-O-Schwingungen.

Die Ga-Verbindung zeichnet sich im Gegensatz zur Al-Verbindung durch eine gute Löslichkeit in chlorierten Kohlenwasserstoffen aus. Im Gegensatz zu 5.3 kann in $CDCl_3$ ein ^{71}Ga-NMR-Signal registriert werden: $\delta^{71}Ga = 360$, $h_{1/2} = 6400$ Hz . Analog zu den Lösungen von $GaCl_3$ in Essigestern (Kap. 4) handelt es sich auf Grund der chemischen Verschiebung um eine Verbindung mit vierfach koordiniertem Ga. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt für den Carbonylkohlenstoff eine Verschiebung um 5.8 ppm, für den Methylenkohlenstoff um 3.1 ppm zu tiefem Feld.

Die chemische Analyse spricht auch hier für eine Zusammensetzung von $GaCl_3$: Ethylencarbonat = 2 : 3. Dennoch kann auf Grund der spektroskopischen

Daten sowohl bei der Al- als auch bei der Ga-Verbindung die Bildung des 1 : 1-Adduktes $ECl_3 \cdot (CH_2O)_2CO$ (E = Al, Ga) als gesichert gelten.

5.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

$AlCl_3$ und $GaCl_3$ reagieren mit dem offenkettigen und mit dem cyclischen Carbonat gemäß Gleichung (5.1) zu den 1 : 1-Addukten $ECl_3 \cdot O{=}C(OR)_2$.

$$ECl_3 + (RO)_2CO \longrightarrow ECl_3 \cdot O{=}C(OR)_2 \qquad (5.1)$$

$R = -C_2H_5, -CH_2-$

E = Al, Ga

Die Koordination findet analog zu den Essigsäureestern über die Carbonylgruppe statt.

Die Umsetzung von $AlCl_3 \cdot CAD$, 5.1 mit einem Überschuß an CAD in der Hitze führt zur Diadduktbildung $AlCl_3 \cdot 2CAD$, in dem $AlCl_3$ fünffach koordiniert vorliegt.

6. UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUM- UND GALLIUMTRICHLORID-LÖSUNGEN IN KETONEN: ACETON, ETHYL-, ISOPROPYL- UND TERT.-BUTYL-METHYLKETON

6.1 Vorbemerkung

Wie die Ester bilden auch die Ketone mit Lewis-Säuren des Typs $EHal_3$ (E = B, Al, Ga) bereitwillig 1 : 1-Komplexe [52,63,64]. Diese sind, wahrscheinlich bedingt durch die Keto-Enol-Tautomerie, relativ instabil und neigen zur Kondensation. IR-spektroskopische Untersuchungen belegen das Vorliegen einer koordinativen $O \rightarrow E$-Bindung der Carbonylfunktion durch Verschiebung der CO-Bande zu niedrigeren Wellenzahlen [65,66]. Akitt et al. [19] berichteten 1983 über ^{27}Al-NMR-Verschiebungen von $AlCl_3$-Lösungen in Aceton. Danach bildet sich $AlCl_4^-$ neben diversen, oktaedrisch koordinierten Al-Kationen. Die Verhältnisse gleichen Lösungen von $AlCl_3$ in Acetonitril. Acetonitril gehört ebenso wie die Ether oder DMF zu den polaren Lösungsmitteln, die keine positiv polarisierten H-Atome zur Bildung von Wasserstoffbrücken besitzen und so insbesondere Anionen schlecht solvatisieren.

Im folgenden wird die Konzentrationsabhängigkeit der ^{27}Al-NMR-Spektren von $AlCl_3$-Lösungen in vier verschiedenen Ketonen diskutiert. Die Lösungen sind relativ instabil; aus diesem Grund müssen die NMR-Spektren rasch aufgenommen werden. Für Vergleichszwecke werden die 1 : 1-Komplexe $AlCl_3 \cdot RR'C{=}O$ (R = Me, R' = Et, Me_2HC und Me_3C) synthetisiert und NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Schließlich werden Lösungen von $GaCl_3$ in Aceton und Ethyl-methylketon untersucht.

6.2 Aluminiumtrichlorid in Ketonen

6.2.1 Lösungen von $AlCl_3$ in Aceton

Vers. 6.1

$AlCl_3$ liegt in Aceton, wie den ^{27}Al-NMR-Daten in Tabelle 6.1 zu entnehmen ist, innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches dissoziiert vor. Das Signal bei tiefem Feld ist sehr scharf und in Verbindung mit der chemischen Verschiebung (1 M Lösung: $\delta\,^{27}Al = 101.7$; $h_{1/2} = 16$ Hz) ein Beleg für das Vorliegen des Tetrachloroaluminat-Anions in der Lösung.
Im Hochfeldbereich zeigt das ^{27}Al-NMR-Spektrum mehrere Signale, wobei deren Auflösung von der $AlCl_3$-Konzentration abhängig ist. Somit werden ältere Untersuchungen, insbesondere die vergleichbaren Lösungseigenschaften mit Acetonitril [60,67] bestätigt. Die 1 M Lösung zeigt ein 370 Hz breites Signal bei $\delta\,^{27}Al = 2.7$. Mit Verdünnung der Lösung um die Hälfte spaltet es zu drei differenzierbaren Signalen im hexakoordinierten Bereich auf. In den verdünnten Lösungen (0.091 M und 0.078 M) dominieren zwei Signale im Hochfeldteil des Spektrums. Neben der Dissoziation von $AlCl_3$ in $AlCl_4^-$ und solvatisiertes $AlCl_2^+$ (Gl. 6.1) liegen noch weitere miteinander im Gleichgewicht stehende, hexakoordinierte Al-Spezies in Lösung vor. Es kann hier nicht entschieden werden, ob es sich dabei um die solvatisierten Kationen $AlCl^{2+}$ bzw. Al^{3+} oder um $AlCl_3\,[CO(CH_3)_2]_3$ handelt.

$$2AlCl_3 \rightleftharpoons AlCl_4^- + (cis/trans)AlCl_2{}^{2+}_{solv.} \qquad (6.1)$$

Die unverändert geringe Linienbreite des Signals für $AlCl_4^-$ und die Tatsache, daß sich die Lage aller Resonanzsignale nicht mit der $AlCl_3$-Konzentration ändert, macht deutlich, daß Dissoziationsgleichgewichte, wie sie z. B. durch die Gleichungen (6.1) - (6.3) veranschaulicht werden, für die höheren Linienbreiten der konzentrierteren Lösungen und nicht die erhöhte Viskosität verantwortlich sind.

$$6AlCl_3 \rightleftharpoons 4AlCl_4^- + 2AlCl_{solv.}^{2+} \quad (6.2)$$

$$4AlCl_3 \rightleftharpoons 3AlCl_4^- + Al_{solv.}^{3+} \quad (6.3)$$

Tab. 6.1: ^{27}Al-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in Aceton bei verschiedenen Konzentrationen; T = 30 °C; Lock: C_6D_6

Konz. (Mol/1)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
1.0	101.7	16	2:
	2.7	370	1
0.544	101.7	17	1:
	7.8	110	1
	2.7	285	
	0.4		
0.272	101.6	19	1:
	7.8	88	1
	2.7	190	
	0.4 sh		
0.181	101.6	21	1:
	7.8	85	1
	2.7	100	
	0.5 sh	-	
0.136	101.6	22	1:
	7.8	92	1
	2.7	78	
	0.5 sh	-	
0.109	101.6	20	1:
	7.8	79	1
	2.7	89	
	0.5 sh	-	
0.091	101.7	20	1:
	7.8	75	
	2.7	85	1
0.078	101.6	20	1:
	7.8	77	
	2.5	83	1

Vers. 6.2 Die Äquivalentleitfähigkeit einer 0.555 M Lösung liegt mit $\Lambda = 22.25\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$ bei RT deutlich über den Werten, die für $AlCl_3$-Lösungen in Ethanol bestimmt wurden (Kap. 2) und bestätigt somit die praktisch vollständige Dissoziation des $AlCl_3$ in Aceton. Das ^{13}C-NMR-Spektrum dieser 0.555 M Lösung zeigt bei -20 °C leicht verbreiterte Signale, jedoch keine unterscheidbaren für koordiniertes bzw. freies Keton. Dies weist auf einen Austausch der solvatisierenden Acetonmoleküle hin.

6.2.2 Lösungen von $AlCl_3$ in Ethyl-methylketon

Vers. 6.5

Tab. 6.2: ^{27}Al-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in $CH_3COC_2H_5$ bei verschiedenen Konzentrationen; T = 30 °C; Lock: C_6D_6

Konz. (Mol/l)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
0.473	101.8	33	1.4:
	7.8		
	2.0	670	1
	0.3 sh		
0.236	101.9	43	1.5:
	7.9	190	
	2.2	400	1
	0.3 sh		
0.158	101.6	37	1.3:
	7.9	160	
	2.3	380	1
	0.3 sh		
0.118	101.8	44	1.5:
	8.1	170	1
	2.5*	-	
0.095	101.8	40	1.3:
	8.1	165	1
	2.7*	-	

*breites Signal

Der Tabelle 6.2 ist zu entnehmen, daß $AlCl_3$ in Ethyl-methylketon ebenfalls in $AlCl_4^-$ und solvatisiertes $AlCl_2^+$, $AlCl^{2+}$ und/oder Al^{3+} dissoziiert. Der sterische Anspruch der Ethylgruppe ist nicht so hoch, um einen bedeutenden Einfluß auf die Dissoziation und Solvatation auszuüben. So zeigt die konzentrationsabhängige ^{27}Al-NMR-Messung (Tab. 6.2) dieselben Ergebnisse, die auch für Lösungen von $AlCl_3$ in Aceton erhalten wurden. Die Äquivalentleitfähigkeit einer 0.25 M Lösung liegt mit einem Wert von 18.44 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$ in einem vergleichbaren Bereich und deutet ebenfalls auf das Vorliegen eines 1 : 1-Elektrolyten hin [68].
^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektren weisen keine unterscheidbaren Signale für koordiniertes bzw. freies Keton auf.

6.2.3 Lösungen von $AlCl_3$ in Isopropyl-methylketon

Vers. 6.8 Im Vergleich zu Aceton ist die Carbonylgruppe im Isopropyl-methylketon erheblich besser abgeschirmt. Daher liegt $AlCl_3$ in diesem Solvens nicht nur in dissoziierter Form vor (vgl. Tab. 6.3). Das ^{27}Al-NMR-Spektrum zeigt neben dem Signal bei 101.8 ppm für das $AlCl_4^-$ ein weiteres im vierfach koordinierten Bereich. Die Signallage (δ^{27}Al = 87) und die Linienbreite von ca. 380 Hz deuten auf ein 1 : 1-Addukt $AlCl_3 \cdot MeCOCHMe_2$ hin. Neben der Äquivalentleitfähigkeit, die für eine 0.525 M Lösung von $AlCl_3$ in $MeCOCHMe_2$ bei RT zu 16.71 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$ bestimmt wurde, verdeutlicht auch der Vergleich mit der ^{27}Al-chemischen Verschiebung der bei der 1:1-Umsetzung in Hexan isolierten Verbindung $AlCl_3 \cdot MeCOCHMe_2$, 6.3 (in $CDCl_3$, s. Kap. 6.4), daß neben $AlCl_4^-$ und den entsprechenden hexakoordinierten Al-Kationen das 1 : 1-Addukt in Lösung vorliegt.
Chlorid als Anion kommt, wie auch für die Lösungen von $AlCl_3$ in CH_3CN [69], nicht in Frage, da die Linienbreite für das symmetrische $AlCl_4^-$ bei

$\delta^{27}Al$ = 101.8 mit 30 - 40 Hz relativ gering ist. Ein Austausch zwischen Cl^-_{solv} und $AlCl_4^-$ verläuft zumindest langsam. Analoges gilt auch für die Lösungen von $AlCl_3$ in den anderen hier untersuchten Ketonen.

Tab. 6.3: ^{27}Al-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in Isopropyl-methylketon bei verschiedenen Konzentrationen; T = 30 °C; Lock: C_6D_6

Konz. (Mol/l)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
0.461	101.8	32	7:
	87.0	380	1:
	6.5	380	
	-4.0 sh	-	5
0.231	101.8	41	7:
	86.1	365	1:
	6.5	340	
	-4.0 sh	-	5
0.154	101.6	40	5:
	86.2	330	1:
	6.7	335	
	-4.0 sh	-	3.5
0.115	101.6	38	5:
	86.8	310	1:
	7.2	335	
	-4.0 sh	-	3.5
0.092	101.6	42	5:
	87.2	490	1:
	7.0	490	
	-4.0 sh	-	3.5

Im hexakoordinierten Bereich treten im ^{27}Al-NMR-Spektrum (Tab. 6.3) nur mehr zwei Signale auf, wobei mit zunehmender Verdünnung die Schulter bei $\delta^{27}Al \sim -4$ immer schwächer wird. Eine Zuordnung der jeweiligen Signale zu den möglichen Al-Kationen kann nicht vorgenommen werden.

6.2.4 Lösungen von $AlCl_3$ in tert.-Butyl-methylketon

Der Einsatz der sterisch im Vergleich zur Isopropyl- geringfügig anspruchs-
Vers. volleren tert.-Butylgruppe hat zur Folge, daß die Dissoziation von $AlCl_3$
6.10 in diesem Medium weiter absinkt. Aus den Integrationsverhältnissen der ^{27}Al-NMR-Signale ist zu ersehen, daß ca. die Hälfte des $AlCl_3$ in Lösung als Addukt $AlCl_3 \cdot MeCOCMe_3$ ($\delta^{27}Al \sim 85$; $h_{1/2} \sim 500$ Hz) vorliegt.

Tab. 6.4: ^{27}Al-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in tert.-Butyl-methylketon; T = 30°C; Lock: C_6D_6

Konz. (Mol/l)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
0.653	101.5	28	1.5:
	85.5	143	1:
	12.2	690	1
0.327	101.4	24	1.5:
	85.0	580	1:
	12.1	640	1
0.218	101.3	23	1.7:
	84.5	500	1:
	11.9	560	1
0.163	101.4	23	1:
	84.4	515	1:
	12.3	405	0.7
0.131	101.4	23	1:
	84.5	480	1:
	12.1	520	0.6

Auch die Äquivalentleitfähigkeitsbestimmung zeigt für eine 0.463 M Lösung mit $\Lambda = 8.42\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$ nur mehr die Hälfte des Wertes, den Lösungen von $AlCl_3$ in $MeCOCHMe_2$ aufweisen, d. h. $AlCl_3$ ist weit weniger dissoziiert.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß die Äquivalentleitfähigkeit einer Lösung (ca. 0.5 M) von $AlCl_3$ in Ketonen in der Reihe Aceton, Ethylmethylketon, Isopropyl-methylketon und tert.-Butyl-methylketon abnimmt. In der gleichen Richtung vermindert sich auch die Dielektrizitätskonstante (Aceton: DK = 20.7; tert.-Butylmethylketon: DK = 12.2), wobei erwartungsgemäß in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante die Dissoziation weniger ausgeprägt ist. Zudem nimmt in dieser Reihe der sterische Anspruch des Ketons zu, wodurch ein mehrmaliger Angriff des Ketons auf das $AlCl_3$ ungünstiger wird.

6.3 Lösungen von $GaCl_3$ in Aceton und Ethyl-methylketon.

Vers. 6.4 Im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchungen wurde erstmals ein dem $AlCl_3$ analoges Verhalten des $GaCl_3$ gefunden. So belegt das ^{71}Ga-NMR-Spektrum sowohl einer 0.313 M als auch einer 0.35 M Lösung von $GaCl_3$ in MeCOMe daß Dissoziation unter Bildung von $GaCl_4^-$ stattfindet. Das ^{71}Ga-NMR-Signal bei 261 ppm weist entgegen z. B. den in Kap. 4 beschriebenen Lösungen von $GaCl_3$ in Estern nur eine Linienbreite von 70 - 80 Hz auf, die typisch

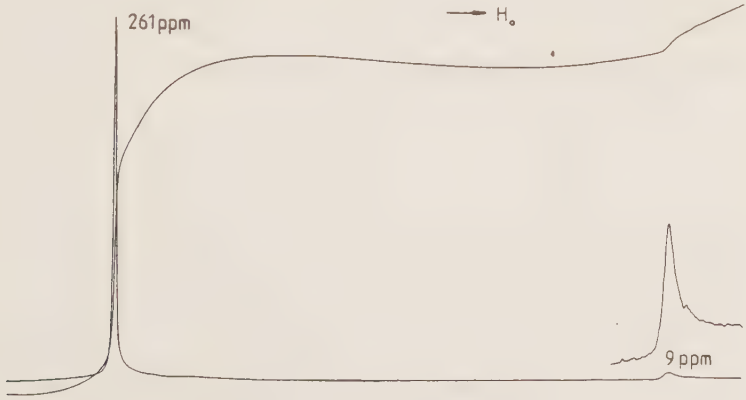


Abb. 6.1: ^{71}Ga-NMR-Spektrum einer 1.313 M Lösung von $GaCl_3$ in Aceton; T = RT; Lock: C_6D_6

für das Tetrachlorogallat-Anion ist. In der Literatur [70] findet man für $GaCl_4^-$ in wässeriger HCl δ^{71}Ga-Angaben zwischen 239 und 257 ppm, die Angaben für die Halbhöhenbreiten schwanken zwischen 90 - 100 Hz. Das in seiner Intensität wesentlich schwächere Signal im sechsfach koordinierten Bereich des Galliums ($[Ga(H_2O)_6]^{3+}$: $\delta^{71}Ga = 0$) bei 9 ppm mit einer Linienbreite von 440 Hz beweist das Vorliegen eines oder mehrerer Kationen. Infolge der geringeren Signalintensität, die wie erwartet für die verdünntere Lösung weiter abnimmt, kann nicht entschiedenen werden, ob die Dissoziation zu Ga_{solv}^{3+} oder $GaCl_{2solv}^{+}/GaCl_{solv}^{2+}$ führt.

Die Äquivalentleitfähigkeit einer 0.25 M $GaCl_3$-Lösung in Aceton beträgt bei RT 30.4 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$. Sie liegt um ca. 12 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$ über der einer 0.25 M $AlCl_3$-Lösung in Aceton und somit über dem Wert, der für einen 1 : 1-Elektrolyten erwartet wird.

Die Lösungen sind, ebenso wie die von $AlCl_3$ in Aceton, äußerst instabil und zersetzen sich rasch unter Rotfärbung, was wahrscheinlich auf eine $AlCl_3$-induzierte Kondensation des Ketons zurückzuführen ist.

Weder die ^{1}H-, ^{13}C- noch die ^{17}O-NMR-Spektren zeigen signifikante Unterschiede im Vergleich zum reinen Keton. Dies gilt auch für Lösungen von $GaCl_3$ in Ethyl-methylketon, die auch NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Das $GaCl_3$ löst sich unter Dissoziation und Bildung von $GaCl_4^-$. Das ^{71}Ga-NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 260 ppm, das mit ca. 85 Hz ausgesprochen scharf ist und die Bildung von $GaCl_4^-$ beweist.

Vers. 6.7

Das intensitätsschwache ^{71}Ga-NMR-Signal im hexakoordinierten Bereich bei 7.5 ppm besitzt eine ungefähr doppelt so große Linienbreite wie das entsprechende Signal in der Acetonlösung. Die beachtliche Linienbreite schließt im Gegensatz zu den Lösungen in Aceton das Vorliegen von $[Ga(MeCOEt)_6]^{3+}$, das auf Grund der symmetrischen Umgebung eine schmale Resonanzlinie zeigen müßte, aus. Vielmehr ist anzunehmen, daß Dissoziation

zu solvatisiertem $GaCl_2^+$ und/oder $GaCl^{2+}$ stattfindet.
Die Äquivalentleitfähigkeit einer 0.15 M Lösung beträgt 12.26 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$ und unterstreicht die aus den NMR-Spektren gewonnenen Ergebnisse.

6.4 Addukte von $AlCl_3$ mit Ketonen

Vers. 6.3, 6.6, 6.9, 6.11

Die zu Vergleichszwecken nach Gleichung (6.4) aus unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Pentan isolierten Addukte [52,63,64] $AlCl_3 \cdot OCRR'$ 6.1 - 6.4 (R = Me; R' = Me, Et, $CHMe_2$, CMe_3) zeigen in $CDCl_3$-Lösung ein einziges ^{27}Al-NMR-Signal bei 94 ± 1 ppm mit Linienbreiten zwischen 233 - 522 Hz. Weitere spektroskopische Daten sind der Tabelle 6.5 zu entnehmen.

$$AlCl_3 + OCRR' \xrightarrow[RT]{\text{Hexan od. Pentan}} RR'C{=}O \cdot AlCl_3 \qquad (6.4)$$

Tab. 6.5: Ausgewählte ^{13}C-NMR-Daten der Addukte 6.1 - 6.4 in $CDCl_3$ und Angabe der Differenz zum reinen Keton; IR: $\nu_{C=O}$(Nujol-Verreibung)

Keton	$\nu_{C=O}$	$\delta^{13}C(C{=}O)$	$\Delta^{13}C(C{=}O)$	$\delta^{13}C(\alpha\text{-}C)$	$\Delta^{13}C(\alpha\text{-}C)$
CH_3COCH_3 6.1	1630	237.8	31.8	33.5	5.4
$CH_3COC_2H_5$ 6.2	1640	238.9	30.5	40.4	4.3
$CH_3COCHMe_2$ 6.3	1630	243.6	31.6	44.7	3.6
CH_3COCMe_3 6.4	1625	242.8	32.4	47.6	4.2

Während $AlCl_3 \cdot OCMe_2$, 6.1 als hellgelber Feststoff vom Schmelzpunkt 35 °C isoliert werden kann, fallen die Addukte der übrigen Ketone 6.2 - 6.4 als gelbe Öle an. Die ^{27}Al-NMR-Spektren der Addukte $AlCl_3 \cdot MeCOCHMe_2$, 6.3 und $AlCl_3 \cdot MeCOEt$, 6.2 zeigen neben dem Signal für das Addukt weitere Signale bei ca. 102 ppm und im Falle von 6.2 auch ein schwaches bei ~-1 ppm. Der

Vergleich mit den Lösungen (Kap. 6.2) ergibt, daß es sich hierbei um $AlCl_4^-$ und das entsprechende hexakoordinierte Kation handelt. Die Chlor-Analysen entsprechen den für die 1 : 1-Verbindungen erwarteten Werten. Im IR-Spektrum zeigt sich die Schwächung der CO-Doppelbindung in einer Verschiebung der entsprechenden Bande um ca. 100 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen. Ebenso macht sich die Koordination des $AlCl_3$ an das Keton in einem Tieffeldshift der ^1H- und ^{13}C-NMR-Signale bemerkbar. Besonders deutlich kommt dies in der Verschiebung des $^{13}C{=}O$-NMR-Signals um ca. 30 ppm zum Ausdruck (s. Tab. 6.5).

7. UNTERSUCHUNGEN AN ALUMINIUM- UND GALLIUMTRICHLORID-LÖSUNGEN IN N,N,N′,N′-TETRAMETHYLHARNSTOFF UND HEXAMETHYLPHOSPHORSÄURETRIAMID

7.1 Vorbemerkung

Die in diesem Kapitel untersuchten organischen aprotischen Lösungsmittel N,N,N′,N′-Tetramethylharnstoff (TMH) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) zeichnen sich durch hohe Dipolmomente und Dielektrizitätskonstanten aus.

	μ(Debey)	DK
TMH	3.28	23.06
HMPT	3.8	30.0

Weiterhin ist ihnen die Element-Sauerstoff-Doppelbindung gemeinsam, über die mit Lewis-Säuren, analog zu den Ketonen, Addukte gebildet werden können. So sind z. B. $BF_3 \cdot HMPT$ [71] und $BF_3 \cdot TMH$ [72] bekannt.
Auf Grund der guten Donoreigenschaften [73] von TMH und HMPT kann man starke Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit $AlCl_3$ und $GaCl_3$ erwarten. Literaturbekannt [74] sind ^{27}Al-NMR-Untersuchungen am $AlCl_3$/HMPT-System in Nitromethan-Lösung: Al^{3+} liegt oktaedrisch von sechs HMPT-Molekülen umgeben in Lösung vor. Die Koordination erfolgt über den Sauerstoff der PO-Gruppe.

7.2 Untersuchungen in N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (TMH)

7.2.1 $AlCl_3$/TMH [75]

Vers. 7.1

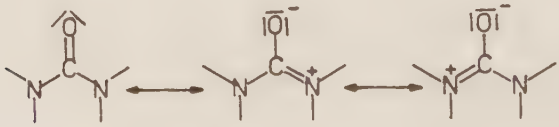
Die Umsetzung von $AlCl_3$ mit TMH in Diethylether führt gemäß Gleichung (7.1) zur Bildung des 1 : 1-Adduktes 7.1.

$$AlCl_3 \cdot OEt_2 + O{=}C(NMe_2)_2 \rightleftharpoons \underset{7.1}{Cl_3Al \cdot O{=}C(NMe_2)_2} + Et_2O \quad (7.1)$$

Das ^{27}Al-NMR-Signal von 7.1 in C_6D_6 liegt mit $\delta\,^{27}Al = 91.5$ in dem für tetraedrisch koordiniertes Al typischen Bereich. Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt ein einziges Signal bei $\delta\,^1H = 2.32$, daß keine gehinderte Rotation um die Amid C-N-Bindung auftritt. Analog hierzu liegt in $BF_3 \cdot TMH$ [71] ebenfalls nur ein Signal im Protonenspektrum vor. Der Carbonylkohlenstoff erleidet praktisch keinen Abschirmungsverlust. Dies steht in Analogie zu Beobachtungen am $AlCl_3/OC(OEt)_2$-System (s. Seite 62).

Das IR-Spektrum zeigt mit einer Verschiebung von νCO um 30 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen, daß $AlCl_3$ über den Sauerstoff gebunden vorliegt. Analoges gilt auch für das BCl_3-Addukt $BCl_3 \cdot OC(NMe_2)_2$ [76].

Prinzipiell besteht die Möglichkeit der Koordination von $AlCl_3$ über ein N-Atom. Betrachtet man jedoch die im Folgenden aufgezeichneten Grenzformeln, so sieht man, daß die Lewis-Basizität und damit die Elektronendichte der N-Atome durch den -M-Effekt der Carbonylgruppierung vermindert wird; somit wird genügend Elektronendichte vom Stickstoff zum Sauerstoff transportiert, daß letzterer als Donor vorgezogen wird.



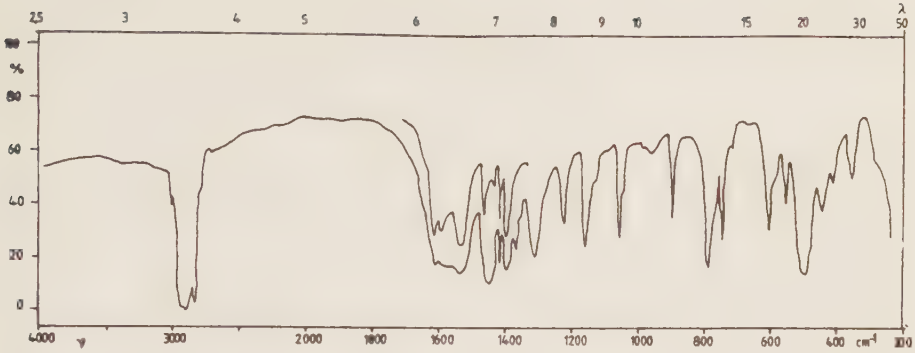


Abb. 7.1: IR-Spektrum von 7.1 (Nujol-Verreibung)

Im Al-Cl-Schwingungsbereich befindet sich eine breite Bande bei 500 cm^{-1} mit einer Schulter bei 480 cm^{-1}. Die Breite der Bande spricht gegen das Vorliegen von $AlCl_4^-$, jedoch kann es auf Grund der IR-Daten allein nicht aufgeschlossen werden. Eindeutige Aussagen zur Struktur von 7.1 ermöglicht aber die Röntgenstrukturanalyse (s. Kap. 7.2.2).

Die Aufnahme temperaturabhängiger ^{27}Al-NMR-Spektren (s. Abb. 7.2, S. 82) einer 0,1 M Lösung von $AlCl_3 \cdot TMH$, 7.1, in Et_2O bestätigt die Formulierung der Gleichung (7.1) als Gleichgewichtsreaktion, da bei $\delta^{27}Al$ = 102 - 103 ein Signal zu beobachten ist, das auf $AlCl_3 \cdot OEt_2$ [77] zurückgeführt wird. Mit Abkühlung auf -10 °C zeigt sich ein weiteres Signal bei $\delta\,^{27}Al$ = 84, das aber ebenso wie das Signal bei $\delta\,^{27}Al$ = 88.4 für 7.1 bei weiterer Erniedrigung der Temperatur immer breiter wird. Bei -20 °C fallen beide Signale zu einem einzigen zusammen. Auch die Linienbreite des Resonanzsignals bei 102 - 103 ppm steigt mit abnehmender Temperatur an (-40 °C: $h_{1/2}$ = 270 Hz). Ob es sich hierbei um das Diethyletheraddukt $AlCl_3 \cdot OEt_2$ handelt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, da auch die ^{27}Al-che-

mische Resonanz für $AlCl_4^-$ in diesem Bereich liegt.

Das Signal bei $\delta^{27}Al$ = 84 repräsentiert aller Wahrscheinlichkeit nach $[AlCl_2(TMH)_2]^+$. $AlCl_4^-$ als Gegenion wäre somit denkbar (s.w.u.).

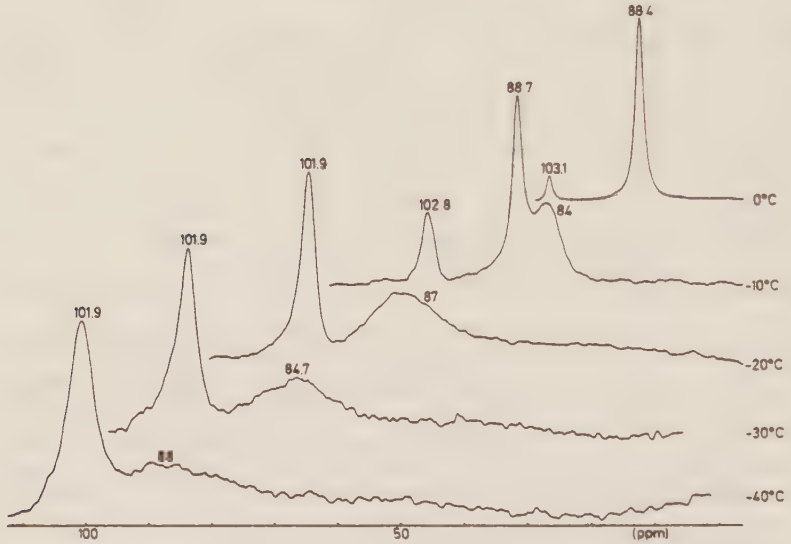


Abb. 7.2: ^{27}Al-NMR-Spektren von 7.1 in Et_2O (0.1 M) bei verschiedenen Temperaturen; Lock: C_6D_6

Vers. 7.2 Bei RT zeigt eine 0.286 M Lösung von $AlCl_3$ in TMH zwei Signale im ^{27}Al-NMR-Spektrum (s. Abb.7.3). Das Signal bei 101.6 ppm kann dem Tetrachloroaluminat-Anion zugeordnet werden, obwohl die Linienbreite ($h_{1/2}$ = 240 Hz) weit über der des freien Ions liegt. Das Signal bei 61.4 ppm deutet auf eine Fünffachkoordination des Al-Atoms hin und zeigt erwartungsgemäß eine große Halbhöhenbreite (710 Hz). Infolge der hohen Leitfähigkeit der Lösung (Λ = 10.5 $cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$) scheint das Vorliegen eines Adduktes $AlCl_3 \cdot 2TMH$, wie es z. B. für $AlCl_3$/THF [37] gefunden wird, wenig wahrscheinlich. Es kann somit nicht entschieden werden, ob das Signal der Neutralverbindung $AlCl_3 \cdot 2TMH$ oder dem Kation $[AlCl_2(TMH)_3]^+$ zuzuordnen ist.

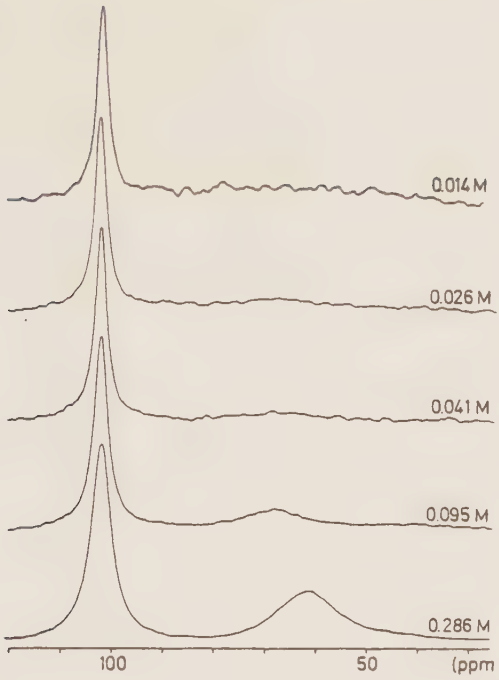


Abb. 7.3: ^{27}Al-NMR-Spektren einer Lösung von $AlCl_3$ in TMH bei verschiedenen Konzentrationen; T = 30 °C; Lock: C_6D_6

Die Zugabe eines Überschusses an KCl zur Lösung zeigt, daß das Signal bei $\delta^{27}Al$ = 101.9 tatsächlich auf $AlCl_4^-$ zurückzuführen ist, da die Signalintensität um den Faktor zwei ansteigt, die Linienbreite und die Signallage aber nicht signifikant beeinflußt werden.

$$[AlCl_2(TMH)_2]^+ + 2KCl_{fest} \xrightarrow{\pm(n-2)TMH} 2K(TMH)_n^+ + AlCl_4^- \qquad (7.2)$$

Tab. 7.1: ^{27}Al-NMR-Daten einer 0.286 M Lösung von $AlCl_3$ in TMH mit und ohne KCl; T = 30 °C; Lock: C_6D_6

	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
ohne KCl	101.9	190	1:
	68.2	640	1
mit KCl	101.6	180	2:
	67.5	590	1

7.2.2 Röntgenstrukturanalyse des Aluminiumtrichlorid-Tetramethylharnstoff-Adduktes, 7.1

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von 7.1 entstehen durch langsames Einengen einer TMH-Lösung von $AlCl_3$. Die Kristalle sind monoklin, als Raumgruppe wurde $P2_1/c$ mit Z = 4 ermittelt. Abb. 7.4 zeigt einen ORTEP-Plot von 7.1, die Tabelle 7.2 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel. Die Röntgenstrukturanalyse belegt, daß es sich bei der Verbindung 7.1 um die Neutralverbindung $AlCl_3 \cdot TMH$ handelt.

Das Aluminiumatom ist tetraedrisch von drei Cl-Atomen und einem O-Atom umgeben, die Abweichungen vom Tetraederwinkel betragen maximal 3 °. Die drei Al-Cl-Bindungsabstände sind innerhalb der Standardabweichung gleich lang und betragen durchschnittlich 2.125(2) Å. In der Verbindung $AlCl_3 \cdot NMe_3$ besitzt Al ebenfalls eine tetraedrische Umgebung [78]. Die Al-Cl-Bindungsabstände wurden dort zu 2.12(1) Å bestimmt. Ebenfalls röntgenographisch analysiert sind $Me_2SnCl_2 \cdot TMH$ [79] und $Ph_3SnCl \cdot TMH$ [80]. Die Bindungsverhältnisse im TMH-Liganden in 7.1 und den beiden Sn-Verbindungen sind praktisch gleich. Eine Ausnahme bilden die Bindungslängen O-C1 und C1-N2: Während die erstere in 7.1 mit 1.302(3) Å um 0.03 Å länger als in $Me_2SnCl_2 \cdot TMH$ ist, ist die letztere um 0.03 Å kürzer. Die übrigen Bindungslängen der beiden Addukte unterscheiden sich nicht.

Weiterhin ist interessant, daß die Bindungswinkel Al-O-C1 in 7.1 und Sn-O-C1 in $Me_2SnCl_2 \cdot TMH$ mit 132.5(2) ° und 132.6(4) ° gleich groß sind. In $Ph_3SnCl \cdot TMH$ beträgt der Winkel 136.8 °. Auch die übrigen Bindungswinkel im TMH-Liganden weichen um höchstens 5 ° vom 120 °-Winkel ab.

Tab. 7.2: Ausgewählt Bindungslängen und -winkel (in Å bzw. Grad) in 7.1, die Atombezifferung entspricht dem ORTEP-Plot, Abb. 7.4

Bindungslängen:

Cl1-Al	2.128(2)	Cl2-Al	2.123(2)	Cl3-Al	2.123(2)
O-Al	1.769(2)	O-Cl	1.302(3)	N1-Cl	1.330(3)
N1-Cl1	1.467(4)	N1-Cl2	1.474(4)	N2-Cl	1.321(2)
N2-Cl21	1.478(4)	N2-Cl22	1.468(4)		

Bindungswinkel:

Cl1-Al-Cl2	111.8(1)	Cl1-Al-Cl3	112.3(1)	Cl2-Al-Cl3	109.1(1)
Cl1-Al-O	106.3(1)	Cl2-Al-O	108.0(1)	Cl3-Al-O	109.1(1)
Al-O-Cl	132.5(2)	Cl-N1-Cl1	120.6(2)	Cl-N1-Cl2	123.4(2)
Cl1-N1-Cl2	114.4(2)	Cl-N2-Cl21	120.6(2)	Cl-N2-Cl22	124.1(2)
Cl21-N2-Cl22	115.0(2)	O-Cl-N1	119.7(2)	O-Cl-N2	118.2(2)
N1-Cl-N2	122.1(2)				

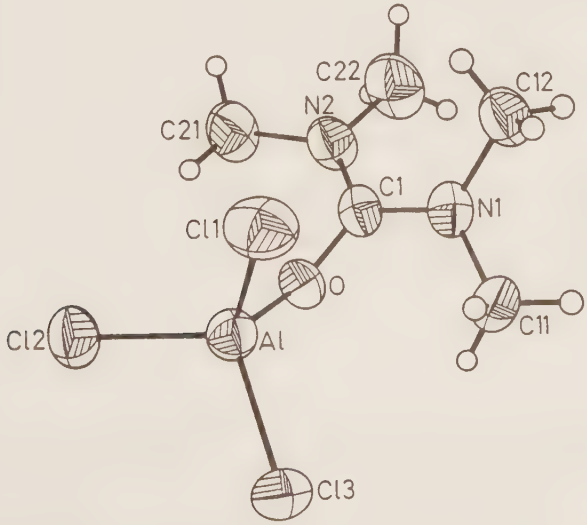


Abb. 7.4: ORTEP-Plot von 7.1

7.2.3 Lösungen von $GaCl_3$ in TMH

Vers. 7.4 Das ^{71}Ga-NMR-Spektrum einer 0.2 M Lösung von $GaCl_3$ in TMH zeigt mit $\delta^{71}Ga$ = 261 ein Signal für vierfach koordiniertes Ga. Die Linienbreite von nur 61 Hz beweist, daß es sich um das Tetrachlorogallat-Anion handelt [70]. Ein Signal des zugehörigen Kations kann infolge zu großer Linienbreite und/oder zu geringer Signalintensität nicht entdeckt werden. Bemerkenswert ist weiterhin das ^{14}N-NMR-Spektrum, das bei -316 ppm ein um ca. 36% breiteres Signal zeigt als das NMR-Spektrum des reinen TMH (TMH: $\delta^{14}N$ = -315; $h_{1/2}$ = 640 Hz; 0.2 M Lösung von $GaCl_3$ in TMH: $\delta^{14}N$ = -316; $h_{1/2}$ = 1000 Hz). Die ^{1}H-, ^{13}C- und ^{17}O-NMR-Spektren der Lösung von $GaCl_3$ in TMH lassen keinen Unterschied zum reinen TMH erkennen.

Die Äquivalentleitfähigkeit liegt in dem für einen 1 : 1-Elektrolyten erwarteten Bereich [28]: Λ(20 °C, 0.2 M Lösung) = 7.7 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$. Sie spricht somit, wie bereits im Falle der äquimolaren Lösung von $AlCl_3$ in TMH (Λ = 10.5 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$) für die NMR-spektroskopisch belegte Dissoziation (in $GaCl_4^-$ und ein entsprechendes hexakoordiniertes Kation). Messungen bei tieferer (0 °C) und höherer Temperatur (50 °C) zeigen die erwartete lineare Temperaturabhängigkeit (Λ(0 °C) = 6.0 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$; (50 °C) = 10.1 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$).

7.3 Untersuchungen von $AlCl_3$- und $GaCl_3$-Lösungen in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)

Es ist bekannt, daß $AlCl_3$ mit HMPT in Nitromethan das tetrakoordinierte $[Al(HMPT)_4]^{3+}$-Kation bildet; die ^{27}Al-chemische Verschiebung beträgt 35 ppm, die Linienbreite 5 Hz [81].

Vers. 7.5 Im Gegensatz dazu zeigt das ^{27}Al-NMR-Spektrum einer 0.1 M Lösung von $AlCl_3$ in HMPT zwei Resonanzen: ein intensitätsschwaches und breites Signal bei δ^{27}Al = 89.9 und bei 35.3 ppm das des Hauptproduktes. Die Linienbreite dieses Signals liegt bei 865 Hz und damit weit über der, die in der Literatur [81] für $[Al(HMPT)_4]^{3+}$ berichtet wird. Unserer Meinung nach repräsentiert das Signal bei 35.3 ppm auf Grund der ^{27}Al-chemischen Verschiebung und der Linienbreite eher ein fünffach koordiniertes Aluminiumkation.

Ein dem Tetrachloroaluminat-Anion entsprechendes ^{27}Al-NMR-Signal konnte nicht nachgewiesen werden. Als Anion kommt Chlorid in Frage, das aber mittels ^{35}Cl-NMR-Spektroskpie nicht bewiesen werden kann.

Dem ^{27}Al-NMR-Signal bei 89.9 ppm liegt wahrscheinlich das 1 : 1-Addukt $AlCl_3 \cdot HMPT$ zugrunde.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt sich die Koordination des Lösungsmittels an das Al in einer Verbreiterung des Signals, wobei die Signallage unbeeinflußt bleibt. HMPT($CDCl_3$ als Lock): $\delta^{31}P$ = 24.3; $h_{1/2}$ = 10 Hz; 0.1 M Lösung von $AlCl_3$ in HMPT ($CDCl_3$ als Lock): $\delta^{31}P$ = 24.4; $h_{1/2}$ = 63 Hz.

Das ^{27}Al-NMR-Spektrum des mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden farblosen Feststoffes (in $CDCl_3$ gelöst) weist ein Signal bei 86.4 ppm auf. Die Linienbreite von 365 Hz deutet eine unsymmetrische Umgebung des zentralen, vierfach koordinierten Al-Atoms an und so kann das Signal, ebenso wie das der 0.1 M $AlCl_3$-Lösung in HMPT bei δ^{27}Al = 89.9, dem 1 : 1-Addukt $AlCl_3 \cdot HMPT$ zugeordnet werden. Im ^{13}C-NMR-Spektrum ist die Kopplung $^3J(CP)$ mit 4.95 Hz beobachtbar.

Das IR-Spektrum enthält keine Bande bei ca. 490 cm^{-1}, die auf $AlCl_4^-$ zurückzuführen wäre (s. Abb. 7.5). Auch der chemischen Analyse ist zu entnehmen, daß es sich wahrscheinlich um die Koordinationsverbindung

$AlCl_3 \cdot HMPT$ handelt. Die ν P=O-Valenzschwingung liegt im Vergleich zur Ausgangsverbindung um 30 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben vor und zeigt somit die Abschwächung der PO-Doppelbindung durch die Koordination des HMPT über den Sauerstoff an das Al-Atom an. Zudem findet die bereits bekannte Signalintensivierung statt. Das IR-Spektrum einer gesättigten Lösung von $AlCl_3$ in Tributylphosphat zeigt ebenfalls keine Bande, die auf die Al-Cl-Schwingung im $AlCl_4^-$ zurückzuführen wäre. Analog zu den hier berichteten Ergebnissen wird νPO durch die Koordination ebenfalls um 30 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben [82].

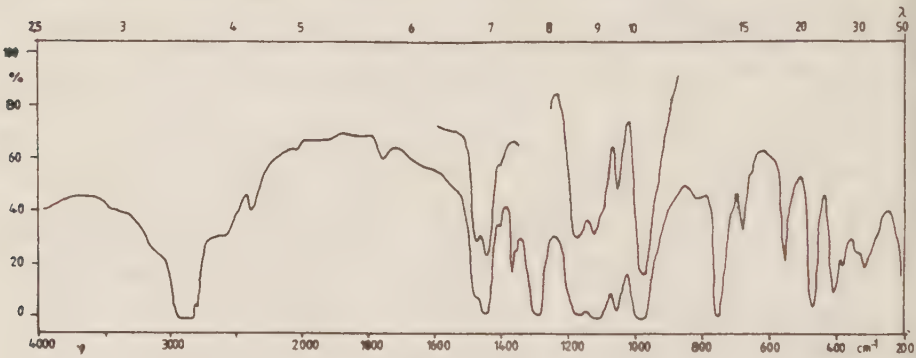


Abb. 7.5: IR-Spektrum von $AlCl_3 \cdot HMPT$ (Nujol-Suspension)

Im ^{31}P-NMR-Spektrum macht sich die Koordination des $AlCl_3$ an den Sauerstoff des HMPT in einer Erhöhung der Linienbreite bemerkbar ($\delta^{31}P$ = 25.8; $h_{1/2}$ = 33 Hz).

Vers. 7.6 Im Gegensatz zu den Lösungen von $AlCl_3$ in HMPT liegt im Falle der $GaCl_3$-Lösung als Anion nicht Chlorid, sondern das Tetrachlorogallat vor. Diese Tatsache läßt sich dem ^{71}Ga-NMR-Spektrum entnehmen, das bei 260 ppm ein

mit 74 Hz äußerst scharfes Signal zeigt. Ein Nachweis kationischer Spezies mittels ^{71}Ga-NMR-Spektroskopie gelingt nicht. Das NMR-Spektrum enthält, außer dem für $GaCl_4^-$, keine weiteren Signale. Hexakoordinierte Mono- bzw. Dichlorokationen können wahrscheinlich auf Grund zu hoher Signalbreiten nicht nachgewiesen werden. Das symmetrische $[Ga(HMPT)_6]^{3+}$, das ein relativ schmales Signal zeigen müßte, kann somit ausgeschlossen werden.
Im ^{31}P-NMR-Spektrum ist analog zu den $AlCl_3$-Lösungen die Signallage unverändert, die Linienbreite im Vergleich zum reinen HMPT aber um 21 Hz erhöht. Interessant ist das ^{17}O-NMR-Spektrum der 0.557 M Lösung von $GaCl_3$ in HMPT. Die $^1J(OP)$-Kopplung , die im reinen HMPT 125 Hz beträgt, ist auf Grund der erhöhten Linienbreite des Signals nicht mehr zu erkennen ($h_{1/2}$ = 250 Hz für HMPT; $h_{1/2}$ = 322 Hz für die $GaCl_3$-Lösung). Im ^{13}C-NMR-Spektrum ist wieder die Kopplung $^3J(CP)$ = 3.4 Hz zu beobachten.
Eine 0.227 M Lösung weist eine elektrische Leitfähigkeit von 1.96 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$ bei 25 ^oC auf. Dieser niedrige Wert läßt vermuten, daß auch neutrale Spezies in Lösung vorliegen, die aber mittels ^{71}Ga-NMR-Spektroskopie auf Grund hoher Linienbreiten nicht nachgewiesen werden können.

7.4 Zusammenfassung

Wie auf Grund der hohen Dielektrizitätskonstanten von TMH und HMPT zu erwarten ist, liegen $AlCl_3$ und $GaCl_3$ in diesen Lösungsmitteln ionisch vor. Im Falle der weicheren Säure $GaCl_3$ liefert die Dissoziation das Tetrachlorogallat-Anion. Die härtere Säure $AlCl_3$ dissoziiert in HMPT in solvatisiertes Cl^- und eine fünffach koordinierte Al-Spezies. In TMH, dem Lösungsmittel mit der niedrigeren DK, bildet sich ebenfalls das Tetrachloroaluminat-Anion aus.
Der mit der Lösung im Gleichgewicht stehende Feststoff bei den Umsetzungen mit $AlCl_3$/TMH und $AlCl_3$/HMPT erweist sich als das 1 : 1-Addukt. Für diese Verbindung $AlCl_3$•TMH liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor.

EXPERIMENTELLER TEIL

Versuchsbedingungen:

Um die Aufnahme von Wasser durch die hygroskopischen Komplexverbindungen sowie durch die Lösungsmittel zu vermeiden, wurde unter Inertgas (nachgereinigter Stickstoff) gearbeitet. Die verwendeten Glasgeräte (Schlenkapparaturen, NMR-Rohre) wurden vor Versuchsbeginn im Vakuum ausgeheizt.

Reinigung der Lösungsmittel:

Die in der Literatur beschriebenen Reinigungsverfahren wurden teilweise modifiziert [28b),58)]. Es folgt eine Beschreibung der im einzelnen verwendeten Lösungsmittel.

Pentan, Hexan, Benzol, Toluol wurden mit K/Na-Legierung in Gegenwart von Benzophenon solange unter Rückfluß erhitzt, bis Blaufärbung auftrat. Anschließend destillierte man den Kohlenwasserstoff ab.

Methylenchlorid wurde drei Tage über P_2O_5 unter Rückfluß gehalten und dann über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert.

d-Chloroform bewahrte man über Molekularsieb (4 Å) auf.

d_6-Benzol erhitzte man eine Std. über Na unter Rückfluß und destillierte ab. Die Aufbewahrung erfolgte über Molkularsieb (4 Å).

Ethanol (Sdp.: 78.29 °C; DK = 24.55 bei 25 °C): 99%-iges Ethanol wurde über CaO eine Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach anschließender Destillation versetzte man pro 1 l EtOH mit 7 g Na und 27.5 g Phthalsäurediethylester und erhitzte dann eine Std. unter Rückfluß. Das Destillat wurde unter Zugabe von Mg-Spänen wiederum (ca. zwei Std.) unter Rückfluß erhitzt und ein letztes Mal destilliert.

1,2-Ethandiol (Sdp.: 195 - 197 °C; DK = 37.7 bei 25 °C): Nach 24-stündigem

Rühren bei RT über Na_2SO_4 wurde fraktioniert destilliert.

Pyrrol (Sdp.: 131 °C; DK = 8.13 bei 25 °C): Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation.

Diethylether (Sdp.: 34.6 °C); DK = 4.335 bei 20 °C), Diisopropylether (Sdp.: 68.5 °C; DK = 3.88 bei 25 °C), tert.-Butyl-methylether (Sdp.: 55.2 °C) wurden über $CaCl_2$ vorgetrocknet und anschließend bis zur Blaufärbung von Benzophenon über Na-Draht unter Rückfluß erhitzt und danach abdestilliert.

Tetrahydrofuran (Sdp.: 65 °C; DK = 7.58 bei 25 °C), 1,4-Dioxan (Sdp.: 101 °C) DK = 2.21 bei 25 °C) wurden über KOH vorgetrocknet, anschließend bis zur Blaufärbung von Benzophenon über Na/K-Legierung unter Rückfluß gehalten und danach abdestilliert.

Monoglyme (Sdp.: 83 - 84 °C; DK = 7.20 bei 25 °C), Diglyme (Sdp.:159.8 °) wurden über $CaCl_2$ vorgetrocknet. Anschließend bewahrte man die Lösungsmittel mehrere Tage bei RT über $LiAlH_4$ auf. Die Destillation erfolgte unter reduziertem Druck, so daß die Ölbadtemperatur 70 °C nicht überstieg (Gefahr der Etherspaltung). Die Ether wurden im Kühlschrank über $LiAlH_4$ aufbewahrt.

Essigsäuremethylester (Sdp.: 57 °C; DK = 6.68 bei 25 °C), Essigsäureethylester (Sdp.: 77.1 °C; DK = 6.02 bei 25 °C), Essigsäurephenylester (Sdp.:159.7°C) 1 l Ester wurden mit 85 ml Essigsäureanhydrid sechs Std. unter Rückfluß erhitzt. Das Destillat schüttelte man mit 20 g wasserfreiem K_2CO_3 aus und destillierte anschließend ab.

Diethylcarbonat (Sdp.: 126 - 128 °C; DK = 2.82 bei 20 °C) wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Aceton (Sdp.: 56.3 °C; DK = 20.70 bei 25 °C), Ethyl-methylketon (Sdp.: 79.6°C, DK = 18.51 bei 20 °C), Isopropyl-methylketon (Sdp.: 94 - 95 °C) und tert.-Butyl-methylketon (Sdp.: 106.2 °C; DK = 12.2 bei 20 °C) wurden je eine Std.

über P_2O_2 gerührt und anschließend abdestilliert.

N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (Sdp.: 166 - 167 °C; DK = 23.06 bei 20 °C) bewahrte man mehrere Tage bei RT über Molekularsieb (4 Å) auf und destillierte dann fraktioniert.

Hexamethylphosphorsäuretriamid (Sdp.: 98 - 100 °C; DK = 30,0 bei 20 °C) wurde 24 Std. über CaO unter Rückfluß gekocht. Die Destillation über Na nach Blaufärbung des Benzophenons erfolgte im Vakuum.

Alle Lösungsmittel wurden unter Stickstoff im Schlenkgefäß aufbewahrt und vor einer Umsetzung erneut destilliert.

Ausgangsmaterialien:

Neben den an den Chemikalienausgaben der chemischen Institute erhältlichen Chemikalien und Lösungsmittel wurden folgende Handelspräparate (Lieferfirmen in Klammern) eingesetzt.

Gallium, Dibenzo-18-Krone-6 (Aldrich); Isopropyl-methylketon (Dt. Erdöl-aktiengesellschaft); Aluminiumtrichlorid, 1,2-Ethandiol, Essigsäuremethyl-, -ethyl- und -phenylester, Diethylcarbonat, Ethylencarbonat, 12-Krone-4, 15-Krone-5, 18-Krone-6, N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff (Fluka AG); Pyrrol, Hexamethylphosphorsäuretriamid (Ega); Monoglyme, Diglyme, Aceton, tert.-Butyl-methylketon, Ethyl-methylketon, Diisopropylether (Merck - Schuchardt); tert.-Butyl-methylether (Metallgesellschaft AG).

$GaCl_3$ wurde nach Literaturvorsschrift [83] erhalten und ebenso wie $AlCl_3$ nur frisch sublimiert eingesetzt.

Analysen:

Die C-, H-, N- und S-Analysen wurden im Mikrochemischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie durchgeführt. Abweichungen zwischen den berechneten und gefundenen Werten sind z. T. auf die unzureichenden Schutzmaßnahmen bei der Einwaage zurückzuführen. Halogenid wurde im Hydrolysat argentometrisch mit Hilfe eines Titrigraphen erfaßt. Die Schmelz- und Zersetzungsbereiche wurden im abgeschmolzenen (vorher ausgeheizten und mit N_2 gefüllten) Kapillarröhrchen gemessen und sind unkorrigiert angegeben.

Leitfähigkeitsbestimmung:

Leitfähigkeitsmesser (Technische Werkstätten, Weilheim); Pt-Elektrode (Methrom, Herisau, Nr.: EA 289/1). Als Meßzelle wurde ein Schlenkgefäß verwendet, die Äquivalentleitfähigkeit wurde gemäß (1) berechnet.

$$\Lambda = 1000 \cdot Z \cdot R^{-1} \cdot C^{-1} \qquad (1)$$

Zellkonstante $Z = 0.65\ (cm^2)$; R = elektrischer Widerstand (Ω); C = Konzentration (Mol/l).

IR-Spektroskopie:

Die Substanzen wurden mit einem Perkin-235-IR-Spektrometer kapillar in Substanz, als Nujol- oder Hostaflon-Suspension oder in Lösung unter Kompensation des Lösungsmittels, wenn nicht anders vermerkt, vermessen.

Röntgenstrukturanalyse:

Für die Röntgenstrukturbestimmung stand ein Syntex R3-Gerät zur Verfügung. Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELXTL-Programmpaket auf einem NOVA--3-Rechner.

NMR-Spektroskopie:

Bruker WP 200 PFT-NMR-Spektrometer (alle Kerne); Jeol FX 90 (^1H). Alle Proben wurden unter Stickstoff abgefüllt. ^1H-NMR-Spektren wurden in 5 mm-Röhrchen vermessen, alle anderen NMR-Spektren (außer es findet besondere Erwähnung) in 10 mm Rohren. In allen Fällen wurde mit internem D-Lock gemessen.

Als Standard dienten:

^1H-NMR: internes TMS oder internes C_6D_6 (7.15 ppm gg. TMS) oder internes $CDCl_3$ (7.24 ppm gg. TMS)

^{13}C-NMR: internes C_6D_6 (128.0 ppm) oder internes $CDCl_3$ (77.0 ppm)

^{14}N-NMR: externes $NaNO_3$ (1 M in H_2O)

^{17}O-NMR: externes D_2O

^{27}Al-NMR: externes $AlCl_3$ (1 M in H_2O)

^{31}P-NMR: externe H_3PO_4

^{35}Cl-NMR: externes 5% $LiCl/D_2O$

^{71}Ga-NMR: externes $GaCl_3$ (1M in D_2O)

Die Verschiebungen relativ zum Standard zu hohem Feld tragen negatives Vorzeichen, zu tiefem Feld positives Vorzeichen. Die durchschnittliche Meßtemperatur betrug 30 ^oC (RT). Für Messungen bei Temperaturen unterhalb 30 ^oC wurde die Spinnerluft mit flüssigem Stickstoff gekühlt, für Messungen bei Temperaturen oberhalb 30 ^oC wurde der Probenkopf über eine Heizspirale erwärmt.

Mit Ausnahme einiger schwerlöslicher Verbindungen wurde darauf geachtet, daß alle Proben etwa gleich konzentriert waren (ca. 0.4 - 0.5 M). Die Lösungen wurden immer unmittelbar (soweit möglich) nach der Herstellung vermessen. Die zugefügte Menge an Locksubstanz betrug ca. 10%.

Folgende Meßparameter wurden gängigerweise für die Aufnahme der Spektren am Bruker WP 200 PFT-Spektrometer gewählt:

^{1}H-NMR: Meßfrequenz: 200.131 MHz; PW: 2 - 3 µs; SI: 16 K; SW: 5000 Hz
O1: 2000 Hz; spezieller ^{1}H-Probenkopf.

Messungen mit dem Breitbandprobenkopf:

^{13}C-NMR: Meßfrequenz: 50.289 MHz; PW: 3 - 5 µs; SI: 16 K; SW: 4500 - 9000 Hz; O1: 9000 - 15000 Hz; Synthesizerfrequenz: 74.9068 MHz.

^{14}N-NMR: Meßfrequenz: 14.457 MHz; PW: 30 µs; SI: 1 K; SW: 10000 Hz; O1: 10000 Hz; DE = 60 - 80 µs; Zero filling mit SI: 8 K; Synthesizerfrequenz: 92.841 MHz.

^{17}O-NMR: Meßfrequenz: 27.131 MHz; PW: 20 - 25 µs; SI: 1 K; SW: 10000 - 20000 Hz; O1: 10000 - 15000 Hz; DE: 60 - 80 µs; Zero filling mit SI: 8 K; Synthesizerfrequenz: 86.504 MHz.

^{27}Al-NMR: Meßfrequenz: 52.148 MHz; PW: 15 µs; SI: 4 - 8 K; SW: 8000 - 15000 Hz; O1: 10000 Hz; Verwendung des selektiven Vorverstärkers für ^{13}C.

^{31}P-NMR: Meßfrequenz: 81.015 MHz; PW: 8 µs; SI: 16 K; SW: 15000 Hz; O1: 30000 Hz; Synthesizerfrequenz: 59.570 MHz.

^{35}Cl-NMR: Meßfrequenz: 19.629 MHz; PW: 15 µs; SI: 1 K; SW: 5000 Hz; O1: 2500 Hz; Zero filling mit SI: 8 K.

^{71}Ga-NMR: Meßfrequenz: 61.033046 MHz; PW: 15 µs; SI: 1 - 4 K; SW: 20000 Hz O1: 10000 Hz; Synthesizerfrequenz ist abhängig vom gewünschten Bereich: 55.8054 - 69.53059 MHz.

Allgemeine Formel zur Signalberechnung:

chem. Verschiebung(ppm) = 200130000(Hz) - 2 Synthesizerfrequenz(Hz)-
- Standardfrequenz(Hz) + Cursor-Frequenz(Hz) :
: Standardfrequenz (MHz).

O1: Sendepuls (Hz)

SW: Frequenzbreite des Spektrums (Hz)

PW: Pulswinkel (µs)

SI: Zahl der Datenpukte (K)

DE: α-Delay (µs): Wartezeit zwischen Ende des Pulses und der Datenaufnahme durch den Computer; wird normalerweise automatisch bestimmt.

Die Meßparameter wurden so gewählt, daß eine optimale Auflösung (Hz/Datenpunkt) erzielt wurde.

^{13}C-NMR: 0.85 Hz/Punkt	^{17}O-NMR: 29.1 Hz/Punkt
^{27}Al-NMR: 3.96 - 7.5 Hz/Punkt	^{14}N-NMR: 29.1 Hz/Punkt
^{71}Ga-NMR: 39.1 Hz/Punkt	^{31}P-NMR: 1.8 Hz/Punkt

Für die Aufnahme der ^{27}Al-NMR-Spektren wurde bei einer Konzentration von 0.5 Mol/l $AlCl_3$ in den organischen Lösungsmitteln die Datensammlung nach ca. 300 Pulsen beendet. Mit zunehmender Verdünnung wurde die Anzahl der Pulse erhöht. Dabei galt als Faustregel: Verdünnung um die Hälfte - Verdopplung der Pulszahl.

Beim Wechseln der Beobachtungsfrequenz wurde zur Messung eines neuen Isotops der Breitbandmeßkopf auf die Meßfrequenz über Reflexionsmessung abgestimmt (Minimummethode). Hierzu ist es notwendig, eine möglichst hohe Frequenzbreite (50000 Hz), eine niedrige Zahl der Datenpunkte (2 K) und einen großen Pulswinkel (20 - 80 µs) zu wählen.

Versuche zu Kapitel 2

ALUMINIUMTRICHLORID UND ETHANOL

Versuch 2.1: Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit

Bei -30 °C fügte man zu 8.0 ml (6.3 g; 137 mmol) EtOH unter Rühren langsam 1.54 g (11.55 mmol) $AlCl_3$. In zwei Std. ließ man die Reaktionsmischung auf RT auftauen, wobei das $AlCl_3$ in Lösung ging. Für die Aufnahme der konzentrationsabhängigen ^{27}Al-NMR-Spektren wurde die 1.444 M Stammlösung mit EtOH entsprechend verdünnt. C_6D_6 fungierte als Locksubstanz.

Tab. 2.5: ^{27}Al-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in EtOH bei ververschiedenen Konzentrationen; T = RT; Abb. 2.1, S. 14

Konz. (Mol/l)	δ^{27}Al	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
1.444	11.1	380	-
	~2.3	sh	
0.722	9.8	370	3:
	2.4	190	1
0.481	7.1	510	3:
	2.3	230	2
	~ -0.6	sh	-
0.361	~ 7.1	sh	
	2.1	*	-
	-0.4	*	
0.289	~ 7.1	sh	
	2.1	-	-
	-0.6	120	

* Schlanke Signale

Von der 1.444 M Lösung wurde eine ^{13}C-MNR-Tieftemperaturmessung durchgeführt (Spektren: s. Abb. 2.6, S. 19).

Versuch 2.2: IR-spektroskopische Untersuchung

Für die Aufnahme eines IR-Spektrums wurde eine 1.471 M Lösung von $AlCl_3$ (1.9 g; 12.75 mmol) in EtOH (9 ml; 7.1 g; 154 mmol) analog zu Versuch 2.1 hergestellt. Zwischen 4000 cm^{-1} und 700 cm^{-1} wurde eine NaCl-Küvette, zwischen 800 cm^{-1} und 250 cm^{-1} eine CsBr-Küvette benützt.

IR-Spektrum: s. Abb. 2.2, S.15 .

Versuch 2.3: NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in EtOH

Analog zu Versuch 2.1 wurde eine 0.63 M Lösung von $AlCl_3$ (1.7 g; 12.7 mmol) in EtOH (20 ml; 15.8 g; 343 mmol) für temperaturabhängige Messungen bei 30, -10 und -30 °C hergestellt. Als Locksubstanz wurde $CDCl_3$ verwendet.

Tab. 2.6: ^{13}C-NMR-Daten einer 0.63 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH bei verschiedenen Temperaturen; Lock: $CDCl_3$; Abb. 2.5, S.19

Temperatur (°C)	$\delta^{27}Al$
30	57.2
	19.3*
	18.4
-10	62.1*
	60.9
	57.2*
	56.7
	19.0
	18.4
	16.6
-30	61.3*
	60.4
	57.0*
	56.1
	17.1*
	16.3
	14.4

* Schwaches Signal

Tab. 2.7: ^{27}Al-NMR-Daten einer 0.63 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH bei verschiedenen Temperaturen; Lock: $CDCl_3$

Temperatur (°C)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)
30	~ 12.8 (sh) 9.8	} 185
-10	9.8	185
-30	9.9	300

Versuch 2.4: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Für eine ^{27}Al-NMR-Hochtemperaturmessung wurde analog Versuch 2.1 eine 0.088 M Lösung von $AlCl_3$ (0.06 g; 0.44 mmol) in EtOH (5 ml; 3.9 g; 86 mmol) hergestellt. Als Locksubstanz diente C_6D_6.

Tab. 2.8: ^{27}Al-NMR-Daten einer 0.088 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH bei verschiedenen Temperaturen; Lock: C_6D_6

Temperatur (°C)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)
31	0.46	66
41	0.46	66
51	0.46	66
61	0.46	70

Versuch 2.5: NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in EtOH

Bei -30 °C wurden 6.0 ml (47 g; 103 mmol) vorgelegt. Unter Rühren fügte man 0.93 g (6.89 mmol) $AlCl_3$ zu. Nach dem Auftauen auf RT untersuchte man die klare, 1.163 M Lösung NMR-spektroskopisch.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: s. Abb. 2.4, S. 17, bei 30, 0, -20 und -30 °C;

δ^{13}C: 58.1, 17.3; δ^{27}Al: 10.6 ($h_{1/2}$ = 230 Hz).

Versuch 2.6: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Für eine temperaturabhängige ^{27}Al-NMR-Messung wurde eine 0.60 M Lösung von $AlCl_3$ (0.32 g; 2.4 mmol) in EtOH (4 ml; 3.2 g; 68.5 mmol) analog Versuch 2.1 hergestellt.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^{17}O: 7.5 ($h_{1/2}$ = 270 Hz); δ^{27}Al: s. Tab. 2.9 und Abb. 2.3, S.16

Tab. 2.9: ^{27}Al-NMR-Daten

Temp. (°C)	^{27}Al	Linienbreite (Hz)
60	9.9	260
50	9.9	260
40	8.9	370
	0.4 sh	-
33	8.6	380
	0.4 sh	-
20	11.6 sh	350
	8.5	
	0.4 sh	
10	11.6 sh	390
	8.5	
	0.4	
0	11.5 sh	400
	8.5	
	0.4	
-10	11.5 sh	460
	8.3	
	0.4	
-20	8.4	540
	0.4 sh	
-30	8.5	610
	0.4 sh	

Versuch 2.7: Untersuchung einer ethanolischen $AlCl_3$-Lösung nach Zugabe von NaOEt

Durch langsames Auflösen von Na-Stücken in EtOH unter Rühren bei RT wurde eine Lösung von NaOEt in Ethanol hergestellt. Die Molarität wurde potentiometrisch durch Titration mit HCl ermittelt. Die Stammlösung zeigte eine Konzentration von 2.30 Mol/l. Für die ^{27}Al-NMR-Messungen wurde sie entsprechend mit EtOH verdünnt.

Analog zu Versuch 2.1 wurden $AlCl_3$-Lösungen in Ethanol der Molaritäten 0.878, 0.439, 0.615 und 0.097 hergestellt.

Tab. 2.10 zeigt die ^{27}Al-NMR-Daten, die für die ethanolischen $AlCl_3$-Lösungen in Abhängigkeit von der EtO^--Konzentration registriert wurden. Das bei der Reaktion entstehende NaCl wurde nicht abgetrennt, da es die NMR-Messungen nicht störte.

Tab. 2.10 s. S. 102; * schwach, breit; + breit.

Versuch 2.8: Untersuchung des Bodenkörpers

9.0 ml (257 mmol) EtOH wurden vorgelegt und auf 0°C abgekühlt. Langsam fügte man 2.8 g (20.8 mmol) $AlCl_3$ unter Rühren zu und ließ in einer Std. auf RT erwärmen. Der nicht in Lösung gegangene, farblose Feststoff wurde abgefrittet und im ÖV getrocknet (2.5 g; Schmp. 79 - 81 °C). Er zeigt keine Löslichkeit in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und eine geringe in chlorierten. Die Aluminiumkonzentration im Filtrat betrug 1.73 Mol/l (bestimmt durch Titration).

NMR-Daten der Lösung (C_6D_6):

δ^{17}O: 8.6 ($h_{1/2}$ = 1000 Hz); δ^{27}Al: 10.9 ($h_{1/2}$ 390 Hz); δ^{1}H: 9.88, 8.93, 6.37(s,1H), 4.0, 3.68(q,2H), 1.28, 1.12(t,3H); δ^{13}C: s. Tab. 2.11, S. 103.

Tab. 2.10: ^{27}Al-NMR-Daten; Lock: C_6D_6; T = 30 °C

δ ^{27}Al	Linienbreite (Hz)	Integral	Konz. Al (Mol/l)	Konz. EtO^- (Mol/l)	$\frac{[Al]}{[EtO^-]}$
~11 8.6	} 230	-	0.878	0	1 : 0
~37 11.1 8.8	* } 280	-	0.878	0.46	1 :0.53
38.5 11.1 8.9 sh	870 } 350	~ 1: } 1	0.878	0.92	1 : 1.04
39.1 11.1 9.5 sh	900 } 330	2: } 1	0.878	1.38	1 : 1.57
39.5 11.6	920 340	~5: 1	0.878	2.3	1 : 2.62
39.1 11.2	930 360	~4: 1	0.439	1.38	1 : 3.14
69.5 38.7 10.9	60 890 *	1: 7: 1	0.439	1.84	1 : 4.19
11.5 8.8	} 355	-	0.097	-	-
30.9 11.9	800 660	-	0.097	0.216	1 : 2.23
72.1 sh 69.5 66.0 sh	- 70 -	-	0.097	0.433	1 : 4.46
72.1 sh 69.6 66.0 sh	- 54 -	-	0.097	0.866	1 : 8.93
38.5 ~11 9.8	+ } 370	-	0.615	0.312	1 : 1.97
~11 9.0	} 340	-	1.23	0.312	1 : 3.94
~11 8.4	} 315	-	1.845	0.312	1 : 5.91
~11 8.8	} 300	-	2.46	0.312	1 : 7.88

Tab.2.11: ^{13}C-NMR-Daten einer 1.73 M Lösung von $AlCl_3$ in EtOH bei verschiedenen Temperaturen; Lock: C_6D_6

Temperatur (C)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)
RT	58.8	60
	17.2	34
60	59.5	14
	17.2	<10
73	60.1	-
	59.5	-
	17.9	-
	17.2	-

$C_8H_{24}AlCl_3O_4$ (317.58)

ber. C 30.26 H 7.62 Al 8.49 Cl 33.49

gef. C 25.88 H 8.35 Al 8.70 Cl 32.37

IR-Spektrum (Nujol): 3160(st,breit); 1980(m); 1470(st); 1455(st); 1445(m); 1410(st); 1385(st); 1362(st); 1280(m); 1125(w); 1095(m); 1015(st,sh); 865 (st,sh); 805(w); 720(w); 580(w,breit); 510(w); 430(w); 400(w); 315(w).

NMR-Daten ($CDCl_3$):

δ^1H: 6.58(breit,1H), 4.10(breit,2H), 1.38(breit,3H);

$\delta^{27}Al$: 89.5 15.2

$h_{1/2}$(Hz): 400 480

I 3.6 : 1

GALLIUMTRICHLORID UND ETHANOL

Versuch 2.9: Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in Etanol

Unter Rühren fügte man bei -30 °C zu 3.0 ml (2.4 g; 51.4 mmol) EtOH 0.06 g $GaCl_3$. Nach dem Auftauen auf RT erhielt man eine klare 0.123 M Lösung, die sofort NMR-spektroskopisch untersucht wurde.

NMR-Daten (C_6D_6):
$\delta^{13}C$: 57.4, 17.9; $\delta^{71}Ga$: 260 ($h_{1/2}$ = 200 Hz).

Versuch 2.10: Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in Ethanol

Analog Versuch 2.9 wurde eine 1.0 M Lösung von $GaCl_3$ (0.67 g; 3.83 mmol) in EtOH (3.83 ml; 3.0 g; 65.6 mmol) hergestellt.

NMR-Daten (C_6D_6):
$\delta^{1}H$: 6.43(s,1H), 3.58(q,2H), 1.09(t,3H); $\delta^{13}C$: 57.9, 17.8;
$\delta^{71}Ga$: 261 ($h_{1/2}$ = 350 Hz).

Versuch 2.11: Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in Ethanol

Analog zu Versuch 2.9 wurde eine 2.0 M Lösung von $GaCl_3$ (0.68g; 3.88 mmol) in EtOH (1.94 ml; 1.5 g; 33.2 mmol) hergestellt.

NMR-Daten (C_6D_6):
$\delta^{1}H$: 6.42(s,1H), 3.56(q,2H), 1.09(t,3H); $\delta^{13}C$: 58.4, 17.6;
$\delta^{71}Ga$: 261 ($h_{1/2}$ = 600 Hz).

Versuch 2.12: Umsetzung von $GaCl_3$ mit EtOH

Bei -70 °C wurden 0.84 g (4.8 mmol) $GaCl_3$ in 20 ml Pentan suspendiert und unter Rühren mit 0.28 ml (0.2 g; 4.8 mmol) EtOH versetzt. In 3 Std. ließ man die Reaktionsmischung auf RT auftauen. Vom dabei entstandenen gelben,

öligen Reaktionsprodukt wurde im ÖV das Pentan abkondensiert und das Öl im ÖV "getrocknet". Kristallisationsversuche blieben erfolglos.

Ausbeute: 0.7 g (71%) $GaCl_3 \cdot EtOH$

$C_2H_6Cl_3GaO$ (222.1)

ber. Cl 47.90

gef. Cl 47.45

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: 5.12(s,1H), 3.88(q,2H), 1.10(t,3H); $\delta^{13}C$: 66.7, 15.8;

$\delta^{17}O$: 24.3 ($h_{1/2}$ = 31 Hz); $\delta^{71}Ga$: 270 ($h_{1/2}$ = 10400 Hz).

Versuch 2.13: Messung der Äquivalentleitfähigkeit

Analog Versuch 2.9 wurden 0.31 g (1.76 mmol) $GaCl_3$ in 11.0 ml (8.7 g; 1.9 mmol) EtOH gelöst. Von der 0.16 M Lösung wurde die elektrische Leitfähigkeit bestimmt.

Daten: s. Tab. 2.2, S. 24 .

ALUMINIUMTRICHLORID UND 1,2-ETHANDIOL

Da 1,2-Ethandiol weder mit C_6D_6 noch mit $CDCl_3$ mischbar ist, wurden die NMR-Spektren ohne Locksubstanz registriert. Vor der Messung wurde jedoch mit C_6D_6 als Locksubstanz homogenisiert.

Versuch 2.14: Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit

Bei -30 °C wurden unter Rühren zu 25.8 ml (28.6 g; 461 mmol) 1,2-Ethandiol 1.2 g (8.9 mmol) $GaCl_3$ gefügt. Nach dem Erwärmen auf RT lag eine farblose, 0.34 M Lösung , die stark viskos war, vor.

Tab. 2.12: ^{27}Al-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in 1,2-Ethandiol bei verschiedenen Konzentrationen; T = RT

Konz. (Mol/l)	δ^{27}Al	Linienbreite (Hz)	Integral
0.34	12	1700	-
0.17	12	1740	-
0.113	12.5	520	1:
	3.7 sh	-	3

Äquivalentleitfähigkeiten einer 0.25 bzw. 0.19 M Lösung: s. Tab. 2.3, S.26

GALLIUMTRICHLORID UND 1,2-ETHANDIOL

Versuch 2.15: Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in 1,2-Ethandiol

Bei -30 °C wurden 0.22 g (1.25 mmol) $GaCl_3$ unter Rühren in 11.7 ml (12.9 g; 209 mmol) 1,2-Ethandiol gelöst. Man ließ die klare Lösung auf RT auftauen und untersuchte sie NMR-spektroskopisch.

NMR-Daten:

δ^1H: 5.28(s,2H), 3.62(s,4H); δ^{17}O: -7.0 ($h_{1/2}$ = 100 Hz);
δ^{71}Ga: 261 ($h_{1/2}$ = 650 Hz).

ALUMINIUMTRICHLORID UND PYRROL

Versuch 2.16: Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in Pyrrol

Bei -30 °C fügte man zu 7.9 ml (7.6 g; 114 mmol) Pyrrol 1.29 g (9.7 mmol) $AlCl_3$ und ließ unter Rühren langsam auf RT erwärmen. Die 1.23 M Lösung war schwach gelb gefärbt und viskos.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: 7.2(breit,2H), 6.37(m,2H), 6.23(m,2H); δ^{13}C: 118.1, 107.9;

δ^{14}N: -227 ($h_{1/2}$ = 1240 Hz); δ^{27}Al: s. Tab.2.13 .

Tab.2.13: ^{27}Al-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in Pyrrol bei verschiedenen Konzentrationen; T = RT; Lock: C_6D_6

Konz. (Mol/l)	δ^{27}Al	Linienbreite (Hz)
1.23	102.7	650
0.61	102.1	580
0.41	103.0	450
0.31	103.1	350

Tab.2.14: Äquivalentleitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen (0.69 M Lösung)

Temperatur (°C)	$\frac{1}{R}$ (Ω^{-1})	Λ($cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$)
1	$3.76 \cdot 10^{-4}$	0.35
20	$7.45 \cdot 10^{-4}$	0.70
40	$1.37 \cdot 10^{-3}$	1.28

Das anschließende Rühren der zähen Lösung mit Benzol führte zum Ausfällen eines gelben, pulvrigen Feststoffes (Ausbeute: 1.2 g, 63% $AlCl_3 \cdot C_4H_5N$; Schmp. 100 °C), der in Kohlenwasserstoffen unlöslich ist.

$C_4H_5AlCl_3N$ (200.43)

ber. C 23.97 H 2.51 Cl 53.06 N 6.99

gef. C 23.71 H 4.02 Cl 51.82 N 3.64

IR-Spektrum: s. Abb. 2.7, S. 28

Versuche zu Kapitel 3

ALUMINIUMTRICHLORID UND DIISOPROPYLETHER

Versuch 3.1: Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in Diisopropylether

Bei -20 °C wurden in 10.0 ml (71 mmol) Diisopropylether unter Rühren 0.23 g (1.76 mmol) $AlCl_3$ gelöst. Nach dem Erwärmen auf RT untersuchte man die farblose, klare 0.176 M Lösung sofort NMR-spektroskopisch.

NMR-Daten (C_6D_6):
δ^1H: 3.58(sept,1H), 1.06(d,6H); δ^{13}C: 68.3, 23.0;
δ^{27}Al: 97.2 ($h_{1/2}$ = 93 Hz).

Versuch 3.2: Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit

Durch Auflösen von 0.35 g (2.62 mmol) $AlCl_3$ unter Rühren bei -20 °C in 20 ml (142 mmol) Diisopropylether wurde eine 0.131 M Lösung hergestellt. Nach dem Auftauen auf RT wurde sie NMR-spektroskopisch untersucht. Durch Verdünnen der Stammlösung mit Diisopropylether wurden niedriger konzentrierte Lösungen hergestellt.

NMR-Daten (C_6D_6):
δ^{13}C: 68.5, 23.0; δ^{27}Al: s. Tab. 3.3 .

Tab. 3.3: ^{27}Al-NMR-Parameter einer Lösung von $AlCl_3$ in Diisopropylether bei verschiedenen Konzentrationen; T = RT; Lock: C_6D_6

Konz. (Mol/l)	δ^{27}Al	Linienbreite (Hz)	Integral
0.131	97.4	125	10:
	90.7	-	1
0.065	97.6	109	-
0.043	97.2	96	-
0.026	96.9	116	-
0.018	96.5	116	-
0.014	96.5	109	-

Äquivalentleitfähigkeitsmessung (25 °C):

$1/R = 4.4\ 10^{-6}\ \Omega^{-1}$; $\Lambda = 0.022\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$.

Versuch 3.3: Temperaturabhängigkeit der ^{27}Al-Resonanz

Für eine temperaturabhängige ^{27}Al-NMR-Messung wurde eine 0.101 M Lösung von $AlCl_3$ (o.27 g; 2.02 mmol) in Diisopropylether (20 ml; 142 mmol) bei -20 °C hergestellt. Nach dem Erwärmen auf RT wurde die Lösung sofort untersucht.

NMR-Daten (C_6D_6):

$\delta^{13}C$: 68.4, 23.0; $\delta^{27}Al$: s. Tab. 3.4 ,* schwach, breit.

Tab. 3.4: ^{27}Al-NMR-Parameter einer 0.101 M Lösung von $AlCl_3$ in Diisopropylether bei verschiedenen Temperaturen; Lock: C_6D_6

Temp. (°C)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
0	97.3	157	94.9
	90.8*	-	5.1
20	97.6	126	94.9
	90.8*	-	5.1
30	97.8	163	94.6
	90.8*	-	5.4
40	97.5	145	92.5
	90.8*	-	7.5
50	97.6	127	91.0
	90.8*	-	9.0
54	97.0	120	90.0
	90.8*	-	10.0

Von dieser Lösung wurde ein IR-Spektrum aufgenommen, wobei mit Diisopropylether im Vergleichsstrahl kompensiert wurde. Für die Aufnahme im Bereich zwischen 800 cm^{-1} bis 250 cm^{-1} diente eine CsBr-Küvette. Siehe Abb. 3.2, S. 35.

Versuch 3.4: Untersuchung des mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Feststoffes

Bei -20 °C wurden 2.32 g (17.4 mmol) $AlCl_3$ unter Rühren zu 10.0 ml (71 mmol) Diisopropylether gegeben. Nach dem Auftauen auf RT wurde der gebildete farblose Feststoff abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet (2.24 g, 80.7 % für $AlCl_3 \cdot O^iPr_2$). Das Produkt zersetzte sich bei Lagerung im Schlenkkolben bei RT innerhalb von zwei Tagen unter Bildung eines blasigen, hellbraunen Produktes.

NMR-Daten der gesättigten Lösung (C_6D_6):

$\delta^{27}Al$:	97.4	90.7
$h_{1/2}$ (Hz):	180	190
I	2 :	1

NMR-Daten des Feststoffes (C_6D_6):

$\delta^{27}Al$: 97.5 ($h_{1/2}$ = 290 Hz).

IR-Spektrum (Nujol): 2990(st); 2930(st); 2850(st); 1460(st); 1448(st); 1395(sh); 1374(st); 1325(w); 1195(m); 1170(m); 1145(m,breit); 1090(m,breit); 890(m,breit); 800(m,breit); 775(m,breit); 725(m,breit); 568(m); 495(sst, breit); 380(m).

Versuch 3.5: Darstellung von $AlCl_3 \cdot O^iPr_2$

Bei -25 °C wurden zu 8.0 ml (56.8 mmol) Diisopropylether 0.83 g (6.23 mmol) $AlCl_3$ gefügt. Bei RT lag nach dem Auftauen unter Rühren eine farblose Suspension vor. Sie wurde erhitzt, wobei bei ca. 75 °C Ölbadtemperatur der gesamte Feststoff in Lösung ging. Man hielt 30 Min. unter Rückfluß. Beim langsamen Abkühlen fielen aus der hellbraunen Lösung beige Kristalle aus, die nach dem Abfritten und Waschen mit Pentan im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 0.85 g; 58.6% $AlCl_3 \cdot O^iPr_2$; Schmp. 80 - 82 °C.

$C_6H_{14}AlCl_3O$ (235.48)

ber. C 30.60 H 5.99 Cl 45.16

gef. C 30.19 H 6.31 Cl 45.73

IR-Spektrum: S. Abb. 3.1, S.34 .

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: 4.3(75 Hz,2H), 0.97(d,12H); δ^{13}C: 79.5, 20.7; δ^{27}Al: 97.0 ($h_{1/2}$ = 220 Hz).

NMR-Daten der gesättigten Lösung (C_6D_6):

δ^1H: 3.63(sept,2H), 1.8(d,12H)

ALUMINIUMTRICHLORID UND TERT.-BUTYL-METHYLETHER

Es ist nicht möglich $AlCl_3$ in tert.-Butyl-methylether zu lösen, ohne daß dabei ein festes Reaktionsprodukt ausfällt. Sogar bei einem Verhältnis der beiden Komponenten, das eine 0.05 M Lösung erwarten ließ, wurde ein Feststoff erhalten. Letzterer ist in den aliphatischen, aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich, so daß keine NMR-Daten vorliegen.

Versuch 3.6: Umsetzung von $AlCl_3$ mit tert.-Butyl-methylether

Bei -70 °C wurden zu 0.38 g (2.85 mmol) $AlCl_3$ unter Rühren 5.0 ml (42 mmol) tert.-Butylmethylether getropft. Man ließ in drei Std. auf RT auftauen. Das Unlösliche wurde abgefrittet, mit 10 ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 0.91 g (38% für $2AlCl_3 \cdot C_5H_{12}O$); Schmp. >400 °C.

$C_5H_{12}Al_2Cl_6O$ (354.75)

ber. C 16.91 H 3.38 Cl 29.99

gef. C 15.51 H 6.01 Cl 30.74

IR-Spektrum (Nujol): 3980(st); 3920(st); 3850(st); 1455(st,sh); 1375(st,sh); 1190(m); 1025(sst,sh); 720(w); 635(st,breit); 575(st,breit); 495(st); 288(w).

NMR-Daten der gesättigten Lösung (C_6D_6):

δ^1H: 3.45(s,3H), 3.01(s,3H), 1.39(s,9H), 1.03(s,9H); δ^{13}C: 89.4, 72.5, 50.9, 49.0, 34.4, 267.0; δ^{17}O: 17.6 ($h_{1/2}$ = 200 Hz);

δ^{27}Al:	75.0		36.0
$h_{1/2}$(Hz)	400		1330
I	3	:	1

Versuch 3.7: Umsetzung von $AlCl_3$ mit tert.-Butyl-methylether

Nach Versuch 2.6 wurden 0.25 g (1.88 mmol) $AlCl_3$ mit 30.0 ml (252 mmol) tert.-Butyl-methylether zur Reaktion gebracht. Die farblose Suspension wurde nach Erwärmen auf RT vier Std. bei 50 °C gehalten. Anschließend frittete man das feste Reaktionsprodukt ab. Nach Waschen mit ca. 15 ml Hexan und Trocknen im ÖV betrug die Ausbeute 0.02 g. Schmp. >400 °C.

IR-Spektrum (Nujol): 2990(st); 2980(st,sh); 2875(st); 1465(st); 1450(st); 1375(m,sh); 1190(m); 1030(sst); 890(w); 715(w); 640(sst,sh,breit); 575(st, breit); 495/st); 385(m).

NMR-Daten der Lösung (C_6D_6):

δ^1H: 3.45(s,3H), 3.05(s,3H); 1.38(s,9H); 1.15(s), 1.12(s), 1.08(s,9H);

δ^{27}Al:	68.1	36	16
$h_{1/2}$(Hz)	250	schwach, breit	

ALUMINIUMTRICHLORID UND MONOGLYME

Versuch 3.8: Umsetzung von $AlCl_3$ mit Monoglyme

Bei -60 °C versetzte man unter Rühren 5.0 ml (41.3 mmol) Monoglyme mit 0.28 g (2.1 mmol) $AlCl_3$. Man ließ das Gemisch langsam auftauen, wobei ein farbloser Feststoff aus der Lösung ausfiel. Nach dem Abfritten und Waschen mit 5 ml Hexan, trocknete man im ÖV. Das farblose Produkt (0.32 g; 68.2% für $AlCl_3 \cdot$ Monoglyme), Schmp. 223 - 225 °C, war weder in Kohlenwasserstoffen noch in chlorierten organischen Lösungsmitteln löslich.

$C_4H_{10}AlCl_3O_2$ (223.41)

ber.	C 21.50	H 4.51	Cl 47.60
gef.	C 24.92	H 4.88	Cl 48.40

IR-Spektrum: s. Abb. 3.4, S. 39

NMR-Daten der Lösung (C_6D_6):

$\delta^{27}Al$:	101.9	96.3	88.0	23.6	13.2
$h_{1/2}$(Hz)	39	100	355	125	breit
I	4 :	1 :	1 :	2 :	2

ALUMINIUMTRICHLORID UND 1,4-DIOXAN

Versuch 3.9: Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in 1,4-Dioxan

Bei RT wurde eine 0.15 M Lösung von $AlCl_3$ (2.0 g; 14.9 mmol) in 1,4-Dioxan (100 ml; 1.17 mol) hergestellt.

$\delta^{27}Al$ (C_6D_6): 66.1 ($h_{1/2}$ = 1500 Hz); $\delta^{13}C$(C_6D_6): 67.1 .

GALLIUMTRICHLORID UND DIETHYLETHER

Versuch 3.10: Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in Et_2O

Bei 0 °C fügte man zu 2.5 ml (24.1 mmol) Et_2O unter Rühren 0.09 g (0.51 mmol) $GaCl_3$. Man ließ langsam auftauen und erhielt eine bei RT klare, 0.204 M Lösung.

NMR-Daten (C_6D_6):
$\delta^{13}C$: 66.6 (3.3%), 65.9, 15.9 (3.3%), 15.2; $\delta^{71}Ga$: 260 ($h_{1/2}$ = 7500 Hz).

Sowohl eine 0.204 als auch eine 0.123 M Lösung zeigt keine Äquivalentleitfähigkeit: 1/R (18 °C): $1.2 \cdot 10^{-7}\ \Omega^{-1}$.

GALLIUMTRICHLORID UND TETRAHYDROFURAN (THF)

Versuch 3.11: Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in THF

Bei 0 °C löste man unter Rühren 0.52 g (2.9 mmol) $GaCl_3$ in 3.0 ml (42 mmol) THF. Die 0.97 M Lösung zeigte kein Signal im ^{71}Ga-NMR-Spektrum und keine Äquivalentleitfähigkeit (1/R (20 °C): 1.7 $10^{-7}\ \Omega^{-1}$). Analog verhielt sich eine 0.137 M Lösung.

$\delta^1H(C_6D_6)$: 3.60(m,2H), 1.64(m,2H).

Versuch 3.12: Umsetzung von $GaCl_3$ mit THF

Bei -10 °C wurden 0.56 g (3.21 mmol) $GaCl_3$ in 15 ml Pentan gelöst und unter Rühren mit 2.5 ml (34.24 mmol) THF zur Reaktion gebracht. Es fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus, der mit 10 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.62 g (79.5% für $GaCl_3 \cdot THF$); Schmp. 72 - 74 °C.

$C_4H_8Cl_3GaO$ (248.19)

ber. C 19.36 H 3.25 Cl 42.85

gef. C 17.74 H 3.34 Cl 42.92

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: 3.52(m,breit,2H), 1.00(m,breit,2H); δ^{13}C: 72.9, 24.5; δ^{71}Ga: -.

GALLIUMTRICHLORID UND MONOGLYME

Versuch 3.13: Umsetzung von $GaCl_3$ mit Monoglyme

Bei -40 °C wurden 0.46 g (2.64 mmol) $GaCl_3$ mit 5.0 ml (41.3 mmol) Monoglyme versetzt. Man ließ unter Rühren auf RT auftauen, erhitzte dann die entstandene Suspension eine Std. auf 90 °C, wobei alles in Lösung ging. Der beim Abkühlen auf RT ausfallende, farblose Feststoff (0.35 g; 51.8% bzgl. 1 : 1-Addukt), Schmp. 140 - 145 °C, wurde aus CH_2Cl_2 umkristallisiert (Schmp. 135 - 138 °C).

$C_4H_{10}Cl_3GaO_2$ (266.11)

ber. Cl 39.96

gef. Cl 39.50

IR-Spektrum: s. Abb. 3.5, S. 39

GALLIUMTRICHLORID UND DIGLYME

Versuch 3.14: Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit

Bei -40 °C fügte man unter Rühren zu 5.0 ml (35.2 mmol) Diglyme 0.3 g (1.7 mmol) $GaCl_3$. Man ließ auf RT auftauen. Die klare Lösung wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Daten (C_6D_6):

$\delta^{13}C$: 72.9, 72.2, (71.3), 70.6, (59.1), 58.4; $\delta^{71}Ga$: s. Tab. 3.5

Tab. 3.5: ^{71}Ga-NMR-Parameter einer Lösung von $GaCl_3$ in Diglyme bei verschiedenen Konzentrationen; T = RT; Lock: C_6D_6

Konz. (Mol/l)	$\delta^{71}Ga$	Linienbreite (Hz)	Integral
0.34	261.4	260	5:
	329.6	-	1
0.17	260.8	140	-
0.113	260.9	170	-
0.085	260.8	140	-
0.057	260.9	140	-
0.031	261.2	160	-

GALLIUMTRICHLORID UND 1,4-DIOXAN

Versuch 3.15: NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung

Bei 0 °C wurde eine 0.17 (0.1 g, 0.51 mmol $GaCl_3$; 3.0 ml, 35 mmol 1,4-Dioxan) bzw. eine 0.3 (0.63 g, 3.5 mmol $GaCl_3$; 12.0 ml, 140 mmol 1,4-Dioxan) M Lösung v $GaCl_3$ in 1,4-Dioxan hergestellt. In beiden Fällen war im ^{71}Ga-NMR-Spektrum kein Signal zu finden.

NMR-Daten (C_6D_6):

0.17 M: $\delta^{13}C$: 67.0;

0.3 M: $\delta^{1}H$: 3.54(s); $\delta^{13}C$: 67.0; $\delta^{17}O$: 0.02 ($h_{1/2}$ = 120 Hz).

$\delta^{17}O$ (1,4-Dioxan): -6.0

ALUMINIUMTRICHLORID UND KRONENETHER

Versuch 3.16: Aluminiumtrichlorid und 12-Krone-4

0.46 g (3.45 mmol) $AlCl_3$ wurden in 20 ml Toluol suspendiert. In 30 Min. tropfte man unter Rühren 0.55 ml (3.45 mmol) 12-Krone-4, gelöst in 12 ml Toluol, hinzu. Anschließend ließ man zwei Std. bei RT rühren. Der farblose Niederschlag wurde abgefrittet, mit 10 ml Toluol gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 0.58 g (38 %) $2AlCl_3 \cdot$12-Krone-4, Schmp. 210 °C (Subl.).

$C_8H_{16}Al_2Cl_6O_4$ (442.85)

ber. C 21.70 H 3.64 Cl 48.03

gef: C 21.20 H 3.81 Cl 48.30

Das Reaktionsprodukt ist in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich, in chlorierten Lösungsmitteln zeigt es eine geringe Löslichkeit.

$\delta^{27}Al$ ($CH_2Cl_2/CDCl_3$):	102.5	94.9	29.6	22.4
$h_{1/2}$ (Hz):	62.5	125	210	sh
I	1	:	1	

IR-Spektrum: s. Abb. 3.7, S. 45

Versuch 3.17: Aluminiumtrichlorid und 15-Krone-5

Analog zu der unter 3.17 beschriebenen Umsetzung wurden 0.46 g (4.8 mmol) $AlCl_3$ mit 0.6 ml (2.4 mmol) 15-Krone-5 in Toluol zur Reaktion gebracht. Das farblose Reaktionsprodukt ist ebenfalls schlecht löslich.

Ausbeute (nicht optimiert): 0.75 g (64%) $2AlCl_3 \cdot$15-Krone-5, Schmp. 290 °C

$C_{10}H_{20}Al_2Cl_6O_5$ (486.95)

ber. C 24.67 H 4.14 Cl 43.68

gef. C 24.88 H 4.84 Cl 42.92

$\delta^{27}Al$ ($CH_2Cl_2/CDCl_3$):	102.25	96.3
$h_{1/2}$(Hz)	32.6	70
I	6 :	1

IR-Spektrum: s. Abb. 3.7, S. 45

Versuch 3.18: Aluminiumtrichlorid und 18-Krone-6

o.33 g (2.47 mmol) $AlCl_3$ wurden in 20 ml Toluol suspendiert. 0.33 g (1.24 mmol) 18-Krone-6, gelöst in 20 ml Toluol, tropfte man unter Rühren langsam zu. Nach einstündigem Rühren bei RT wurde der farblose Feststoff isoliert, mit 15 ml Toluol gewaschen und im ÖV getrocknet. Das Reaktionsprodukt zeichnet sich durch Unlöslichkeit in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und sehr geringer in chlorierten Lösungsmitteln aus. Ausbeute: 0.43 g (65%) $2AlCl_3 \cdot$18-Krone-6, Schmp. 220 ^{o}C.

$C_{12}H_{24}Al_2Cl_6O_6$ (531.0)

ber. C 27.14 H 4.56 Cl 40.06

gef. C 24.15 H 5.15 Cl 41.33

IR-Spektrum: s. Abb. 3.7, S. 45

$\delta^{27}Al$ ($CDCl_3$): 102.14 ($h_{1/2}$ = 27), 19.1 (breit).

Versuch 3.19: Aluminiumtrichlorid und Dibenzo-18-Krone-6

0.59 g (4.46 mmol) $AlCl_3$ wurden in 20 ml Toluol suspendiert. Unter Rühren tropfte man 0.8 g (2.23 mmol) Dibenzo-18-Krone-6, gelöst in 20 ml CH_2Cl_2, zu. Nach einer Std. Rühren bei RT frittete man den farblosen Feststoff ab, wusch ihn mit 15 ml Toluol und trocknete ihn im ÖV.

Ausbeute (nicht optimiert): 0.32 g (23%) $2AlCl_3 \cdot$Dibenzo-18-Krone-6, Schmp. 180 °C.

$C_{20}H_{24}Al_2Cl_6O_6$ (626.1)

ber.	C 38.31	H 3.86	Cl 33.92
gef.	C 38.17	H 4.21	Cl 42.07

IR-Spektrum: s. Abb. 3.7, S. 45

$\delta^{27}Al(CDCl_3)$: 102.1 ($h_{1/2}$ = 60), 34.7 (breit).

Versuche zu Kapitel 4

ALUMINIUMTRICHLORID UND ESSIGSÄUREMETHYLESTER

Versuch 4.1: Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit

Unter Rühren und Kühlung auf -40 °C fügte man zu 5.0 ml (6.81 g; 91.9 mmol) Essigsäuremethylester 0.54 g (4.09 mmol) $AlCl_3$. Beim Auftauen auf RT entstand eine klare, farblose Lösung. Von dieser wurden ^{27}Al-NMR-Spektren aufgenommen, als Lock diente C_6D_6.

Tab. 4.3: ^{27}Al-NMR-Daten von Lösungen von $AlCl_3$ in CH_3COOCH_3; s. Abb. 4.1

Konz. (Mol/l)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
0.818	101.7	21.7	6:
	87.7	460	1.6:
	3.0	360	1:
	-8.5	280	1
0.409	101.9	47.7	4.7:
	87.7	320	2:
	3.3	400	1:
	-7.7	530	1
0.273	101.7	47.6	3.6:
	86.5	250	2.2:
	3.4	290	1:
	-7.6 sh	-	0.5
0.205	101.7	47.6	5.5:
	86.5	250	4.5:
	3.4	290	1.3:
	-7.6 sh	-	1
0.164	101.7	50.3	4.5:
	86.5	240	4.5:
	3.7	280	1:
	-6.6 sh	-	1
0.136	101.7	53	3.5:
	86.3	245	3.5:
	3.3	265	
	-7.2 sh	-	1

Versuch 4.2: Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Bei -40 °C wurden 1.28 g (9.60 mmol) $AlCl_3$ in 10.0 ml (13.6 g; 184 mmol) MeCOOMe suspendiert. Anschließend ließ man unter Rühren langsam auftauen, wobei das $AlCl_3$ in Lösung ging. Die 0.96 M Lösung wurde, mit C_6D_6 als Locksubstanz, NMR-spektroskopisch in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Tab. 4.4: ^{27}Al-NMR-Daten (s. Abb. 4.2, S. 49)

Temperatur (°C)	δ^{27}Al	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
25	102.0	20	7:
	87.4	160	1:
	2.0	250	1:
	-8.5$^+$	-	1
15	101.7	20	6.8:
	86.7	170	0.6:
	1.0	250	1:
	-8.1$^+$	-	1
10	102.0	18	8.5:
	86.7 sh	400	1:
	0.7	270	1.5:
	-7.6 sh	-	1.5
0	102.0	20	2:
	85 sh	-	
	0	420	1
	-8.0 sh	-	
-10	102.0	20	2:
	-0.7	965	1

$^+$breite Schulter

δ^{13}C(-10 °C, C_6D_6): 172.1, 51.7, 20.2 (verbreiterte Signale).

Nach einigen Tagen fielen aus der Lösung farblose Kristalle aus, die nach Trocknen im ÖV NMR-spektroskopisch untersucht wurden.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: 3.13(s,3H), 1.68(s,3H); δ^{13}C: 177.0, 53.91, 20.56;

δ^{27}Al: 94.1 ($h_{1/2}$ = 280 Hz).

Versuch 4.3: Messung der Äquivalentleitfähigkeit

2.09 g (15.7 mmol) $AlCl_3$ in 20 ml (27.2 g; 367 mmol) CH_3COOCH_3 suspendiert. Nach dem Erwärmen auf RT wurde bei 20 °C die elektrische Leitfähigkeit der 1.572 M Lösung bestimmt.

$1/R = 0.66 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1}$; $\Lambda = 2.73\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^{27}Al:	101.9	87.3	3.1	-7.9
$h_{1/2}$(Hz)	23	380	230	815
I	4 :	1 :	1 :	1

Von einer 0.51 M Lösung (1.15 g; 8.63 mmol $AlCl_3$; 17 ml, 312 mmol CH_3COOCH_3) wurde ebenfalls bei 20 °C die Leitfähigkeit bestimmt.

$1/R = 3.20 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}$; $\Lambda = 4.08\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$.

Versuch 4.4: Darstellung von $AlCl_3 \cdot MeCOOMe$, 4.1

Bei -40 °C wurden 0.67 g (5.05 mmol) $AlCl_3$ in 30 ml Pentan unter Rühren suspendiert. Man pipettierte 0.55 ml (0.75 g; 10.1 mmol) MeCOOMe zu und ließ auf RT erwärmen. Nach ca. zwei Std. Rühren bei RT frittete man den gebildeten farblosen Feststoff 4.1 ab. Er wurde mit 10 ml Ether gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 0.67 g (64%); Schmp. 200 °C (unter Zers.)

$C_3H_6AlCl_3O_2$ (207.38)

ber. C 17.37 H 2.92 Cl 50.28

gef. C 15.72 H 3.51 Cl 50.80

NMR-Daten ($CDCl_3$):

δ^1H: 4.13(s,3H), 2.61(s,3H); δ^{13}C: 184.8, 58.6, 22.3; δ^{27}Al: 94.1 ($h_{1/2}$ = 200 Hz).

GALLIUMTRICHLORID UND ESSIGSÄUREMETHYLESTER

Versuch 4.5: MNR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in MeCOOMe

Bei -35 °C wurden 0.71 g (4.0 mmol) $GaCl_3$ in 5.0 ml (6.8 g; 91.9 mmol) MeCOOMe gelöst. Die 0.8 M, hellgelbe Lösung wurde sofort NMR-spektroskopisch untersucht, da sie bei längerem Stehen bei RT Zersetzung durch Farbintensivierung anzeigte.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: 3.41(s,3H), 1.80(s,3H); δ^{13}C: 171.8, 51.3, 20.0;

δ^{17}O: 354 141 δ^{71}Ga: 240 ($h_{1/2}$ = 5700 Hz).

$h_{1/2}$(Hz) 98 115

I 1 : 1 ;

Versuch 4.6: Messung der Äquivalentleitfähigkeit

Für eine Leitfähigkeitsmessung wurde eine 0.11 M Lösung von $GaCl_3$ (0.37 g; 2.13 mmol) in MeCOOMe (12 ml) hergestellt.

T = 20 °C; $1/R = 7.45 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$; $\Lambda = 4.4 \cdot 10^{-2}\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: 3.41(s,3H), 1.79(s,3H); δ^{13}C: 170.9, 50.9, 19.7;

δ^{17}O: 359 138 δ^{71}Ga: 262 ($h_{1/2}$ = 2000 Hz).

$h_{1/2}$(Hz) 75 105

I 1 : 1 ;

ALUMINIUMTRICHLORID UND ESSIGSÄUREETHYLESTER

Versuch 4.7: ^{27}Al-NMR-spektroskopische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit

Bei -20 °C erhielt man aus 0.68 g (5.1 mmol) $AlCl_3$ und 4.0 ml (3.6 g; 40.9 mmol) MeCOOEt eine 1.8 M Lösung, die nach dem Auftauen auf RT NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Als Locksubstanz diente C_6D_6.

Tab. 4.5: ^{27}Al-NMR-Daten einer 1.28 M Lösung von $AlCl_3$ in $CH_3COOCH_2CH_3$ bei verschiedenen Temperaturen; s. Abb. 4.3, S. 52

Temperatur (°C)	δ^{27}Al	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
60	101.8	72	3.8:
	89.7	380	3.8:
	14.6	430	1:
	-9.5	795	1
50	101.8	72	4:
	89.5	290	2:
	11.5	290	1:
	-8.7	795	1
40	101.8	72	4:
	88.2	380	1.5:
	7.1	430	1:
	-8.7	1100	1
30	101.9	38	} 2:
	88.4	440	
	5.0	} 1600	} 1
	-8.1		
20	101.9	35	} 2:
	88.2	570	
	2.3	} 1545	} 1
	-7.1		
10	101.9	45	2:
	1.8	1550	1
0	101.9	48	2:
	-2.8	1680	1

Versuch 4.8: Konzentrationsabhängigkeit der ^{27}Al-Resonanz

Für ^{27}Al-NMR-Untersuchungen in Abhängigkeit von der Konzentration des $AlCl_3$ wurde eine 4.68 M Lösung hergestellt (6.24 g; 46.8 mmol $AlCl_3$; 10.0 ml; 9.0 g; 102 mmol MeCOOEt). Nach einigen Tagen fielen farblose Kristalle aus, die mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet wurden. Schmp. >320 °C

^{27}Al-NMR-Daten (Kristalle in CH_2Cl_2 gelöst):

$\delta^{27}Al$:	103.0	0.1
$h_{1/2}$(Hz)	54	89
I	1 :	2.

IR-Spektrum (Kristalle,Nujol): 2985(st); 2930(st); 1705(m); 1633(sst); 1622(sh); 1485(sst); 1420(st); 1405(sh); 1380(st); 1355(m); 1312(st); 1155(w); 1095(w); 1049(m); 1034(m); 1000(w); 965(w); 848(m); 722(m); 680(st); 665(st); 625(sh); 605(w); 515(sh); 490(sh); 480(st,breit); 400(w); 350(m); 270(m).

Tab. 4.6: ^{27}Al-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in $CH_3COOCH_2CH_3$ bei verschiedenen Konzentrationen

Konz.(Mol/l)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
4.68*	101.7	60	
2.34	101.7	63	
1.17	101.7	63	9:
	86.9	335	5:
	-2.8	250	2:
	-7.3	350	1
0.585	101.7	90	4:
	86.1	295	5:
	5.3	500	1:
	-7.2	550	1

*Gesättigte Lösung

Versuch 4.9: NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in MeCOOEt

Eine 0.78 M Lösung von $AlCl_3$ (1.04 g; 7.8 mmol) in MeCOOEt (10.0 ml; 9.0 g; 102 mmol) wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H(30 °C): 3.93(q,2H), 1.84(s,3H), 1.04(t,3H);

(0 °C): 3.91(q,2H), 1.83(s,3H), 1.03(t,3H);

(-20 °C): 3.88(q,2H), 1.81(s,3H), 1.01(t,3H):

δ^{13}C: 170.4(breit), 60.1, 20.3, 13.7;

δ^{27}Al: 101.8 84.7 -1.4

$h_{1/2}$(Hz) 1200 400 1200

I 7 : 1 : 2.5 .

Tab. 4.7: Äqivalentleitfähigkeiten einer 0.813 M Lösung

Temperatur (°C)	1/R (Ω^{-1})	Λ ($cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$)
0	$2.0 \cdot 10^{-3}$	2.08
21	$3.39 \cdot 10^{-3}$	2.71
50	$0.36 \cdot 10^{-2}$	2.88

Versuch 4.10: Darstellung von $AlCl_3 \cdot$MeCOOEt, 4.3

In 30 ml Toluol wurden 0.65 g (4.88 mmol) $AlCl_3$ mit einer äquimolaren Menge MeCOOEt (0.43 g; 0.48 ml) bei RT umgesetzt. Das Reaktionsprodukt fiel als gelbes Öl an. Nach dem Abkondensieren des Lösungsmittels im ÖV wurde 4.3 im ÖV getrocknet. Auch aus CH_2Cl_2 konnte kein Feststoff isoliert werden; es fiel wieder ein Öl an.

Ausbeute: 0.72 g (67%)

$C_4H_8AlCl_3O_2$ (221.45)
ber. Cl 48.02
gef. Cl 38.09

$C_8H_{16}AlCl_3O_4$ (309.6)
ber. 34.36

NMR-Daten ($CDCl_3$):
δ^1H: 4.60(q,2H), 2.63(s,3H), 1.48(t,3H); δ^{13}C: 183.4, 69.3, 22.4, 13.2;
δ^{27}Al: 101.8 93.0
$h_{1/2}$(Hz): ~195 400
I 1 : 2

GALLIUMTRICHLORID UND ESSIGSÄUREETHYLESTER

Versuch 4.11: NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in MeCOOEt

Bei 0 °C wurden 0.37 g (2.13 mmol) $GaCl_3$ in 12.0 ml (10.8 g; 123 mmol) MeCOOEt unter Rühren gelöst. Man ließ die 0.177 M Lösung auf RT kommen und führte Äquivalentleitfähigkeits- und NMR-Messungen durch.

$T = 35\ ^oC$; $1/R = 0.83 \cdot 10^{-5}\ \Omega^{-1}$; $\Lambda = 2.99\ 10^{-2}\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$.

NMR-Daten (C_6D_6):
δ^1H: 3.89(q,2H), 1.77(s,3H), 1.01(t,3H); δ^{13}C: 170.4, 60.1, 20.3, 14.0;
δ^{17}O: 359 167 δ^{71}Ga: 260 ($h_{1/2}$ = 5300 Hz).
$h_{1/2}$(Hz) 105 170
I 1 : 1

IR-Spektrum (kapillar): 3460(w); 2990(st); 2940(m); 2910(m); 1885(w); 1730(sst); 1480(m); 1465(m); 1455(st); 1390(st); 1370(sst); 1295(st); 1245(SST); 1155(w); 1110(m); 1095(m); 1045(sst); 1000(w); 938(m); 925(w); 845(m); 805(w); 785(w); 632(m); 608(m), 460(w); 375(st); 310(w).

ALUMINIUMTRICHLORID UND ESSIGSÄUREPHENYLESTER

Versuch 4.12: NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in MeCOOPh

Zu 3.0 ml (3.23 g; 23.7 mmol) MeCOOPh fügte man unter Rühren bei -30 °C 1.1 g (8.3 mmol) $AlCl_3$. Man ließ die Suspension langsam auftauen und erhielt eine dunkelgelbe, hochviskose Lösung (2.75 M).

NMR-Daten (C_6D_6):
δ^1H: 7.70, 7.76, 7.07(m,5H), 2.35, 2.01(s,3H); δ^{13}C: 175.1, 150.6, 130.2, 127.3, 121.3, 21.1; δ^{27}Al: 103.2 ($h_{1/2}$ = 220 Hz).

Versuch 4.13: Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit einer Lösung von $AlCl_3$ in MeCOOPh

Für eine temperatur- und konzentrationsabhängige ^{27}Al-NMR-Messung wurde eine 1.088 M Lösung von $AlCl_3$ (1.45 g; 10.88 mmol) in MeCOOPh (10.0 ml; 10.8 g; 79.1 mmol) hergestellt.

NMR-Daten ($CDCl_3$):
δ^{13}C: 170.3, 150.1, 128.9, 125.4, 120.8, 20.1; δ^{27}Al: s. Tab. 4.8, S.129

IR-Spektrum (kapillar): 3060(w); 1764(st); 1740(st); 1590(st); 1490(st,sh); 1455(m); 1370(st); 1215(st,breit); 1190(st,breit); 1160(m); 1065(w); 1040(w); 1020(w); 1011(w); 921(m); 890(m); 810(m); 748(m); 690(st); 660(w); 590(w); 528(m); 495(m); 335(w).

Tab. 2.9 : Äquivalentleitfähigkeiten

Temperatur (°C)	Konzentration (Mol/l)	1/R (Ω^{-1})	Λ ($cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$)
0	1.76	$6.55 \cdot 10^{-5}$	0.02
21	1.76	$4.45 \cdot 10^{-4}$	0.16
51	1.76	$8.33 \cdot 10^{-4}$	0.31
25	0.46	$3.24 \cdot 10^{-4}$	0.46

Tab. 4.8: ^{27}Al-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in CH_3COOPh bei verschiedenen Temperaturen und $AlCl_3$-Konzentrationen; Lock: C_6D_6

Temperatur (°C)	Konz. (Mol/l)	$\delta^{27}Al$	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
-30	1.088	102.0	550	27:
		-20.1	280	1
-20	1.088	102.0	480	27:
		-18.7	355	1
-10	1.088	102.4	270	35:
		-18.9	190	1
0	1.088	102.7	270	50:
		-18.6	135	1
10	1.088	103.0	220	40:
		-17.9	82	1
30	1.088	102.7	235	30:
		-17	-	1
30	0.544	102.7	240	11:
		-18.9	133	1
30	0.363	103.0	240	8:
		-18.6	102	1
30	0.272	103.1	240	4.5:
		-18.6	133	1
30	0.218	103.0	210	4:
		- 0.4	75	0.2:
		-18.7	100	1
30	0.136	103.1	190	9:
		- 0.4	72	1:
		-18.6	68	2
30	0.044	102.8	64	1:
		- 0.4	100	1
		-18.8	-	-

Versuch 4.14: Darstellung von $AlCl_3 \cdot MeCOOPh$, 4.2

Zu einer Suspension von 2.04 g (15.3 mmol) $AlCl_3$ in 25 ml CH_2Cl_2 tropfte man unter Rühren eine Lösung von 1.96 ml (2.11 g; 15.5 mmol) MeCOOPh in 10 ml CH_2Cl_2. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 30 Min. auf 30 °C erwärmt, wobei das $AlCl_3$ in Lösung ging. Beim langsamen Abkondensieren des CH_2Cl_2 fiel ein kristalliner, farbloser Feststoff, 4.2, aus.
Ausbeute: 2.7 g (65 %), Schmp. 58 - 60 °C.

$C_8H_8AlCl_3O_2$ (269.45)
ber. C 35.66 H 2.99
gef. C 36.01 H 3.20

IR-Spektrum (Nujol): 3062(m); 2960(sst); 2850(st); 1975(w); 1950(w); 1870(w); 1605(sst,breit); 1575(st,breit); 1480(st); 1450(sst); 1370(st,breit); 1320(st, breit); 1170(m); 1140(m,sh); 1065(m); 1030(m); 1015(m); 995(m); 905(m); 820(m); 810(m); 740(st); 680(st); 668(m); 612(m); 595(m); 530(st,sh,breit); 430(st,breit); 245(st).

NMR-Daten ($CDCl_3$):
δ^1H: 7.32(m,5H), 2.82(s,3H); $\delta^{13}C$: 184.1, 149.5, 130.4, 128.8 119.8, 22.7; $\delta^{27}Al$: 95.1 ($h_{1/2}$ = 530).

GALLIUMTRICHLORID UND ESSIGSÄUREPHENYLESTER

Versuch 4.15: NMR-spektroskopische Untersuchung von Lösungen verschiedener Konzentrationen

Bei -30 °C wurde $GaCl_3$ zu MeCOOPh gefügt. Unter Rühren ließ man auf RT auftauen, wobei das $GaCl_3$ in Lösung ging. Auf diese Weise stellte man eine 0.82 (0.43 g; 2.47 mmol $GaCl_3$; 3.0 ml; 3.2 g; 23.7 mmol MeCOOPh) M und eine

0.14 (0.29 g; 1.68 mmol $GaCl_3$; 12.0 ml; 12.9 g; 95 mmol MeCOOPh) M Lösung her.

NMR-Daten (C_6D_6):

0.82 M Lösung; δ^1H: 7.20(m,5H), 2.15(s,3H); δ^{13}C: 170.0, 152.3, 129.5, 121.7, 20.5; δ^{71}Ga: - .

0.14 M Lösung: δ^1H: 7.09(m,5H), 1.94(s,3H); δ^{13}C: 169.0, 151.3, 129.5, 125.8, 121.9, 20.4; δ^{17}O: 393, 178 (schwache Signale); δ^{71}Ga: 262 ($h_{1/2}$ = 500 Hz).

Die Äquivalentleitfähigkeit lag bei 22 °C für die 0.14 M Lösung bei $4.97 \cdot 10^{-3}$ $cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$ ($1/R = 1.07 \cdot 10^{-6}$ Ω^{-1}).

Versuche zu Kapitel 5

ALUMINIUMTRICHLORID UND DIETHYLCARBONAT (CAD)

Versuch 5.1: Umsetzung von $AlCl_3$ mit CAD in Diethylether zu $AlCl_3 \cdot CAD$, 5.1

Eine Lösung von 1.13 g (8.48 mmol) $AlCl_3$ in 20 ml Et_2O wurde bei -20 °C tropfenweise mit einer Lösung von 3.08 ml (3.00 g; 25.4 mmol) CAD in 20 ml Et_2O versetzt und anschließend eine Std. bei RT gerührt. Den dabei gebildeten farblosen Feststoff 5.1 frittete man, wusch ihn mit 10 ml Et_2O und trocknete ihn im ÖV.

Ausbeute: 2.1 g (98%); Schmp. 138 - 140 °C.

$C_5H_{10}AlCl_3O_3$ (251.47)

ber. C 23.88 H 4.01 Cl 42.29

gef. C 22.27 H 4.59 Cl 37.16

NMR-Daten ($CDCl_3$):

δ^1H: 4.43(q,2H), 1.40(t,3H); δ^{13}C: 156.9, 67.9, 14.0; δ^{17}O($CH_2Cl_2/CDCl_3$): 304, 94 (schwach, breit); δ^{27}Al: 94.1 ($h_{1/2}$ = 340 Hz).

IR-Spektrum: s. Abb. 5.1, S. 62.

Dieselben spektroskopischen und analytischen Ergebnisse zeigten die Umsetzungen im Verhältnis $AlCl_3$: CAD 1 : 1 bzw. 1 : 2.

1 : 1: δ^{27}Al($CDCl_3$): 99.2 ($h_{1/2}$ = 350 Hz); Ausbeute: 55%

1 : 2: δ^{27}Al(") : 95.1 ($h_{1/2}$ = 260 Hz); Ausbeute: 68%

^{27}Al-NMR-Spektrum der etherischen Lösung: δ^{27}Al(C_6D_6): 99.0 ($h_{1/2}$ = 155 Hz).

Versuch 5.2: a) Umsetzung von $AlCl_3$ mit CAD zu $AlCl_3 \cdot CAD$, 5.1 ohne weiteres Lösungsmittel

Zu 10.0 ml (9.7 g; 82.5 mmol) CAD fügte man unter Rühren bei -10 °C in 20 Min. 0.72 g (5.36 mmol) $AlCl_3$ und ließ die Suspension langsam auftauen. Nach weiteren 20 Min. Rühren bei RT frittete man 5.1 ab. Die farblose Verbindung wurde mit 10 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet.
Ausbeute: 1.2 g (89%); Schmp. 138 - 145 °C.

$C_5H_{10}AlCl_3O_3$ (251.47)
ber. C 23.88 H 4.01 Cl 42.29
gef. C 24.23 H 4.66 Cl 39.44

IR-Spektrum (Nujol): 2990(st); 1746(w); 1640(sst); 1615(sst); 1490(sst); 1450(sst); 1385(sst); 1360(st); 1335(sst); 1275(m); 1255(m); 1135(m); 1086(m); 1005(sst); 990(st); 898(m); 855(st); 780(st); 675(w); 575(st); 490(sst); 465(st); 415(m); 375(m).

NMR-Daten ($CDCl_3$):
δ^1H: 4.42(q,2H), 1.40(t,3H); $\delta^{13}C$: 156.0, 67.9, 14.0; $\delta^{27}Al$: 93.6 ($h_{1/2}$ = 320 Hz).

b) Umsetzung von 5.1, $AlCl_3 \cdot CAD$ zu $AlCl_3 \cdot 2CAD$, 5.2

0.5 g (1.94 mmol) 5.1 suspendierte man in 8 ml CAD und erhitzte unter Rückfluß. Bei etwa 95 °C ging 5.1 vollständig in Lösung. Nach sechs Std. ließ man langsam abkühlen, wobei ein farbloser Feststoff, 5.2 ausfiel. Dieser wurde nach dem Abfritten im ÖV getrocknet. Die Lösung, die laut ^{27}Al-NMR weiteres Produkt enthielt, wurde eingeengt. Der Feststoff analog aufgearbeitet.
Ausbeute: 0.4 g 5.2 (60%).

$C_{10}H_{20}AlCl_3O_6$ (369.61)

ber. C 32.50 H 5.45 Cl 28.78

gef. C 27.62 H 6.91 Cl 26.24

IR-Spektrum (Nujol): 2950(st); 2910(st); 1750(m); 1640(st); 1618(st); 1492(st); 1445(st,sh); 1385(st); 1375(sh); 1360(m); 1338(st); 1258(m); 1100(m,breit); 1010(m); 990(sh); 900(w); 855(m); 795(m); 715(w,breit); 670(w,breit); 575(m); 490(st); 465(sh); 420(w); 378(w).

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: 4.16(q,2H), 1.19(t,3H); δ^{13}C: 182.3, 63.3, 14.1; δ^{27}Al: 46.1 ($h_{1/2}$ = 550 Hz).

GALLIUMTRICHLORID UND DIETHYLCARBONAT

Versuch 5.3: Umsetzung von $GaCl_3$ mit CAD

0.28 g (1.6 mmol) $GaCl_3$ wurden bei -40 °C zu 3.0 ml (2.93 g; 24.8 mmol) CAD gefügt. Unter Rühren ließ man auf RT auftauen und erhielt eine klare, 0.53 M Lösung von $GaCl_3$ in CAD.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: 3.95(q,2H), 1.03(t,3h); δ^{13}C: 155.7, 63.9, 14.0; δ^{71}Ga: - ;

δ^{17}O:	230	120
$h_{1/2}$(Hz)	300	280
I	1 :	2

Für eine Leitfähigkeitsmessung wurde eine 0.203 M Lösung von $GaCl_3$ (0.43 g; 2.44 mmol) in CAD (12.0 ml; 11.7 g; 99 mmol) hergestellt.

T = 22 °C; $1/R = 1.05 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$; $\Lambda = 3.41 \cdot 10^{-3}\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$.

Versuch 5.4: Umsetzung von $GaCl_3$ mit CAD in Pentan

0.74 g (4.2 mmol) $GaCl_3$ wurden bei -50 °C in 40 ml Pentan suspendiert. 0.51 ml (0.5 g; 4.2 mmol) CAD fügte man anschließend unter Rühren zu und ließ die Reaktionsmischumg langsam auftauen. Man rührte eine weitere Std. bei RT und konnte dann einen hellgelben, kristallinen Niederschlag 5.3 abfritten. Nach Waschen mit 10 ml Pentan, trocknete man den Feststoff im ÖV. Das Produkt zersetzte sich binnen einer Std. bei Lagerung im Schlenkkolben zu einer farblosen Flüssigkeit.

Ausbeute: 1.07 g 5.3 (86.5%)

$C_5H_{10}Cl_3GaO_3$ (294.16)
ber. Cl 36.2
gef. Cl 31.5

$C_{10}H_{20}Cl_3GaO_6$ (412.35)
ber. Cl 25.79

IR-Spektrum: s. Abb.5.2, S.65

NMR-Daten ($CDCl_3$):
δ^1H: 4.64(q,2H), 1.48(t,3H); δ^{13}C: 160.0, 70.5, 13.7; δ^{71}Ga: - .

ALUMINIUMTRICHLORID UND ETHYLENCARBONAT

Versuch 5.5: Umsetzung von $AlCl_3$ mit Ethylencarbonat

0.3 g (2.3 mmol) $AlCl_3$ wurden bei RT in 20 ml Toluol gelöst und tropfenweise unter Rühren mit einer Lösung von 0.2 g (2.3 mmol) $C_3H_4O_3$ in 30 ml Toluol versetzt. Anschließend rührte man eine weitere Std. bei RT. Das Toluol wurde im Vakuum abkondensiert und das zurückbleibende, hellgelbe, zähe Reaktionsprodukt aus CH_2Cl_2/Hexan umkristallisiert, wobei ein beiger Feststoff (0.26 g) mit einem Schmelzpunkt von 145 - 150 °C (Zers.) erhalten wurde. Die Verbindung ist in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasser-

stoffen nicht löslich, in chlorierten nur schlecht.

$C_9H_{12}Al_2Cl_6O_9$ (530.87) $2\ AlCl_3 \cdot C_3H_4O_3 + C_3H_4O_3$

ber. C 20.36 H 2.28 Cl 40.07

gef. C 20.45 H 3.59 Cl 40.99

IR-Spektrum (Nujol): 2930(st), 1800(st); 1700(sst,breit); 1575(w); 1480(st); 1442(st); 1405(w); 1375(m); 1242(st); 1105(m); 1075(m); 970(w); 905(st); 785(st,breit); 485(st,breit); 430(m,breit); 415(sh).

NMR-Daten ($CDCl_3$):

δ^1H: 4.5(s); $\delta^{27}Al$: 96.5 ($h_{1/2}$ = 770 Hz).

GALLIUMTRICHLORID UND ETHYLENCARBONAT

Versuch 5.6: Umsetzung von $GaCl_3$ mit Ethylencarbonat

Zu einer Lösung von 0.43 g (4.9 mmol) Ethylencarbonat in 25 ml Pentan wurden bei RT langsam 0.86 g (4.9 mmol) $GaCl_3$ in 20 ml Pentan getropft. Ein farbloses, pulvriges Produkt fiel sofort fest aus. Man frittete ab, wusch mit 10 ml Pentan nach und trocknete den Feststoff im ÖV (0.86 g). Er wird bei der Lagerung bei RT innerhalb einer Std. flüssig.

$C_9H_{12}Cl_6Ga_2O_9$ (616.24) $2\ GaCl_3 \cdot C_3H_4O_3 + C_3H_4O_3$

ber. Cl 34.51

gef. Cl 34.53

NMR-Daten ($CDCl_3$):

δ^1H: 4.9(s); $\delta^{13}C$: 161.6, 68.0; $\delta^{71}Ga$: 360 ($h_{1/2}$ = 6400 Hz).

Versuche zu Kapitel 6

ALUMINIUMTRICHLORID UND ACETON

Versuch 6.1: Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit

Bei -70 °C wurden unter Rühren 0.88 g (6.6 mmol) $AlCl_3$ in 6.6 ml (5.21 g; 89.8 mmol) Aceton gelöst. Nach dem Auftauen auf RT untersuchte man die zunächst klare, farblose 1.0 M Lösung NMR-spektroskopisch. Binnen 30 Min. färbte sich die Lösung beim Stehen bei RT gelb, um anschließend immer stärker nachzudunkeln.

^{27}Al-NMR-Daten: s. Tab.6.1, S. 70.

Versuch 6.2: Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit

Analog Versuch 6.1 wurde eine 0.555 M Lösung von $AlCl_3$ (0.92 g; 6.94 mmol) in Aceton (12.5 ml; 9.86 g; 134 mmol) hergestellt.

Äquivalentleitfähigkeitsmessung bei 25 °C:
$1/R = 1.9 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1}$; $\Lambda = 22.25\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^{27}Al:	101.9	7.2	2.4
$h_{1/2}$(Hz)	120	190	240
I	1 :	1	

δ^{13}C(-20 °C): 206.5, 30.2.

Versuch 6.3: Darstellung von $AlCl_3 \cdot OC(CH_3)_2$, 6.1

1.97 g (14.78 mmol) $AlCl_3$ wurden in 15 ml Pentan suspendiert und bei -50 °C mit der äquimolaren Menge Aceton (0.86 g; 1.09 ml; 14.8 mmol) versetzt. Das

Reaktionsgemisch ließ man unter Rühren und Lichtausschluß langsam auf RT erwärmen. Nach 2 Std. Rühren bei RT frittete man den gebildeten gelben Feststoff 6.1 ab. Er wurde mit 10 ml Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet.

Ausbeute: 1.61 g (56.6%); Schmp. 35 °C (unter Zersetzung).

$C_3H_6AlCl_3O$ (191.42)

ber. C 18.82 H 3.16 Cl 55.5

gef. C 21.50 H 3.97 Cl 46.8

IR-Spektrum (Nujol): 2910(st,breit); 2430(w); 2200(w);1630(st,breit);1450 (st,breit); 1350(st,breit); 1255(m);1075(m); 990(w); 835(m); 715(m); 560(m); 485(st,breit); 380(st).

NMR-Daten ($CDCl_3$):

δ^1H: 2.93(s); δ^{13}C: 237.8, 33.5; δ^{27}Al: 95.1 ($h_{1/2}$ = 233 Hz).

GALLIUMTRICHLORID UND ACETON

Versuch 6.4: NMR-Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in Aceton

Durch Auflösen von $GaCl_3$ in Aceton bei -30 °C und langsames Erwärmen unter Rühren auf RT wurden Lösungen der folgenden Konzentrationen hergestellt. Sie wurden NMR-spektroskopisch analysiert.

1.313 M Lösung (1.16 g; 6.6 mmol $GaCl_3$; 5.0 ml C_3H_6O):

$\delta^1H(C_6D_6)$: 2.03(s); $\delta^{13}C(C_6D_6)$: 206.4, 30.4; $\delta^{17}O(C_6D_6)$: 556 ($h_{1/2}$ = 120 Hz)

$\delta^{71}Ga(C_6D_6)$:	261	9
$h_{1/2}$(Hz)	70	440
I	9 :	1

0.35 M Lösung (0.31 g, 1.76 mmol $GaCl_3$; 5.0 ml C_3H_6O):

$\delta^1H(C_6D_6)$: 2.02(s); $\delta^{13}C(C_6D_6)$: 206.1, 30.1;

$\delta^{71}Ga(C_6D_6)$:	261	9
$h_{1/2}$(Hz)	80	-
I	9	: 0.5

Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit:

0.25 M Lösung (0.53 g, 3.0 mmol $GaCl_3$; 12.0 ml C_3H_6O):

$T = 30\ ^oC$; $1/R = 1.17 \cdot 10^{-2}\ \Omega^{-1}$; $\Lambda = 30.4\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$.

ALUMINIUMTRICHLORID UND ETHYL-METHYLKETON

Versuch 6.5: Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in Ethyl-methylketon

Bei -40 °C wurde unter Rühren eine 0.473 M Lösung von $AlCl_3$ (0.63 g; 4.7 mmol) in MeCOEt (10.0 ml; 8.05 g; 112 mmol) hergestellt. Nach dem Auftauen auf RT untersuchte man die farblose Lösung. Die ^{27}Al-NMR-Daten der Messungen in Abhängigkeit der Konzentration befinden sich in Tabelle 6.2, S. 71. Als Lock wurde C_6D_6 verwendet.

NMR-Daten (C_6D_6):

δ^1H: 2.24(q,2H), 1.92(t,3H), 0.91(t,3H); $\delta^{13}C$: 208.5, 36.3, 28.8, 7.5.

Äquivalentleitfähigkeitsbestimmung: 0.423 M Lösung (0.62 g, 4.65 mmol $AlCl_3$; 11.0 ml MeCOEt).

Temp. (°C)	$1/R(\Omega^{-1})$	$\Lambda\ (cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1})$
1	$7.36 \cdot 10^{-3}$	11.31
21	$1.20 \cdot 10^{-2}$	18.44
76	$1.76 \cdot 10^{-2}$	27.04

Versuch 6.6: Darstellung von $AlCl_3 \cdot MeCOEt$, 6.2

0.96 g (7.2 mmol) $AlCl_3$ wurden bei RT in 40 ml Hexan suspendiert. Anschließend tropfte man die äquimolare Menge MeCOEt (0.52 g; 0.64 ml; 7.2 mmol) zu, wobei 6.2 in Form eines gelben Öls ausfiel. Das Hexan wurde im ÖV abkondensiert und 6.2 im ÖV "getrocknet". Aus CH_2Cl_2 konnte kein Feststoff isoliert werden; es fiel wieder nur ein Öl an (0.87 g, 59%).

$C_4H_8AlCl_3O$ (205.45)

ber. Cl 51.76

gef. Cl 48.80

IR-Spektrum(Film): 2290(m); 2945(m); 2910(sh); 2890(m); 1640(st,breit); 1455(m); 1405(sh); 1375(sh); 1360(m); 1265(w); 1195(m); 1095(m); 1005(w); 935(w); 850(sh); 820(m); 790(sh); 725(sh); 690(m,breit); 600(m); 535(st, breit); 485(st,breit); 420(sh).

NMR-Daten ($CDCl_3$):

δ^1H: 3.18(q,2H), 2.88(s,3H), 1.26(t,3H); $\delta^{13}C$: 238.9, 40.4, 31.6, 7.8;

$\delta^{27}Al$:	102.0	93.9	-1.2
$h_{1/2}$(Hz)	30	522	1240
I	1 :	6	-

GALLIUMTRICHLORID UND ETHYL-METHYLKETON

Versuch 6.7: NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in Ethyl-methylketon

Bei -60 °C wurde eine 0.645 bzw. 0.15 M Lösung von $GaCl_3$ in MeCOEt hergestellt. Nach dem Erwärmen auf RT wurden die hellgelben Lösungen sofort NMR-spektroskopisch analysiert. Als Lock diente C_6D_6.

0.645 M Lösung (0.46 g, 2.58 mmol $GaCl_3$; 4.0 ml MeCOEt):

δ^1H: 2.23(q,2H), 1.91(s,3H), 0.91(t,3H); δ^{13}C: 209.3, 36.5, 28.9, 7.6;

δ^{17}O: 553 ($h_{1/2}$ = 132 Hz);

δ^{71}Ga	261	7
$h_{1/2}$(Hz)	90	1000
I	11 :	1

0.15 M Lösung (0.32 g, 1.8 mmol $GaCl_3$; 12.0 ml MeCOEt):

δ^{13}C: 207.6, 36.3, 28.7, 7.6; δ^{17}O: 560 ($h_{1/2}$ = 140 Hz);

δ^{71}Ga: 261 ($h_{1/2}$ = 82 Hz).

Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit der 0.15 M Lösung:

Temp. (^{o}C)	1/R (Ω^{-1})	Λ ($cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$)
0	$1.10 \cdot 10^{-2}$	13.62
21	$1.35 \cdot 10^{-2}$	16.71
64	$1.50 \cdot 10^{-2}$	18.57

ALUMINIUMTRICHLORID UND ISOPROPYL-METHYLKETON

Versuch 6.8: Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in Isopropyl-methylketon

Bei -40 ^{o}C löste man unter Rühren 0.43 g (3.23 mmol) $AlCl_3$ in 7.0 ml (5.64g; 65.42 mmol) $MeCOCHMe_2$ auf. Die 0.461 M Lösung wurde sofort nach dem Erwärmen auf RT NMR-spektroskopisch untersucht. Als Lock diente C_6D_6.

NMR-Daten:

δ^1H: 2.32 (sept,1H), 1.88(s,3H), 0.92(d,6H);

δ^{27}Al: s. Tab. 6.3, S. 73.

Die Äqivalentleitfähigkeit wurde von einer 0.525 M Lösung von $AlCl_3$ (0.76 g; 5.66 mmol) in $MeCOCHMe_2$ (11.0 ml; 8.86 g; 103 mmol) bestimmt.

Temp (^oC)	$1/R$ (Ω^{-1})	Λ ($cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$)
0	$1.10 \cdot 10^{-2}$	13.62
21	$1.35 \cdot 10^{-2}$	16.71
64	$1.50 \cdot 10^{-2}$	18.57

Versuch 6.9: Darstellung von $AlCl_3 \cdot MeCOCHMe_2$, 6.3

Bei RT wurden 0.36 g (2.74 mmol) $AlCl_3$ in 50 ml Hexan suspendiert. Hierzu pipetierte man die äquimolare Menge $MeCOCHMe_2$ (0.24 g; 0.29 ml; 2.74 mmol), wobei 6.3 als gelbes Öl ausfiel. Das Hexan wurde im ÖV abkondensiert und das zurückbleibende Öl im Vakuum "getrocknet". Aus CH_2Cl_2 konnte kein Feststoff isoliert werden; es fiel wieder ein Öl an.

Ausbeute: 0.53 g (89%)

$C_5H_{10}AlCl_3O$ (219.47)

ber. Cl 48.46

gef. Cl 48.0

IR-Spektrum (Film): 2985(m); 2940(w); 2910(w); 2880(w); 1630(st,breit); 1465(m); 1405(sh); 1390(m); 1360(m); 1260(w); 1210(w); 1155(w); 1100(w, breit); 990(w); 960(w); 925(w); 815(w); 675(w); 610(m); 530(st,breit); 490(st,breit); 435(sh).

NMR-Daten ($CDCl_3$):

δ^1H: 3.3(breit,1H),2.9(s, breit,3H), 1.3(d,breit,9H); $\delta^{13}C$: 243.6, 44.7, 30.0, 17.8; $\delta^{27}Al$: 102(sh), 94.6 ($h_{1/2}$ = 370 Hz).

ALUMINIUMTRICHLORID UND TERT.-BUTYL-METHYLKETON

Versuch 6.10: Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in tert.-Butyl-methylketon

Bei -40 °C wurden 0.87 g (6.53 mmol) $AlCl_3$ in 10 ml (8.01 g; 79.6 mmol) $MeCOCMe_3$ gelöst. Man ließ die Lösung unter Rühren langsam auf RT erwärmen und erhielt so eine 0.653 M gelbe Lösung, die analog den Lösungen von $AlCl_3$ in den übrigen Ketonen rasch nachdunkelte.

Für die konzentrationsabhängigen ^{27}Al-NMR-Messungen wurde C_6D_6 als Locksubstanz verwendet (Daten: s. Tab. 6.4, S. 74).

Für die Aufnahme der ^{13}C- und ^{1}H-NMR-Spektren wurde analog eine 0.4 M Lösung hergestellt.

$\delta^{1}H(CDCl_3)$: 2.19(s,3H), 1.16(s,9H); $\delta^{13}C(CDCl_3)$: 210.1, 43.5, 25.5, 23.8.

Zur Bestimmung der Äquivalentleitfähigkeit verwendete man eine 0.463 M Lösung.

Temp. (°C)	1/R (Ω^{-1})	Λ ($cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$)
1	$0.5 \cdot 10^{-2}$	7.02
21	$0.6 \cdot 10^{-2}$	8.42
56	$0.63 \cdot 10^{-2}$	8.77

Versuch 6.11: Darstellung von $AlCl_3 \cdot MeCOCMe_3$, 6.4

Zu einer Suspension von 0.46 g (3.48 mmol) $AlCl_3$ in 40 ml Hexan fügte man tropfenweise 0.44 ml (0.35 g; 3.48 mmol) $MeCOCMe_3$. Nach 20 Min. Rühren bei RT klärte sich die Suspension unter Bildung eines gelben Öls. Nach Abkondensieren des Hexans wurde das Öl im ÖV "getrocknet". Aus CH_2Cl_2 konnte kein Feststoff isoliert werden; es fiel wieder ein Öl an.

Ausbeute: 0.81 g (86%)

$C_6H_{12}AlCl_3O$ (233.93)

ber. Cl 45.46

gef. Cl 44.40

IR-Spektrum(Film): 3980(m); 3940(w); 3910(sh); 2880(sh); 1625(st); 1480(m); 1465(m); 1400(w); 1370(m); 1355(m); 1290(w); 1260(w); 1225(w); 1150(m); 1055(w,breit,sh); 1045(w); 975(w); 890(w); 840(w); 815(m,breit); 705(w); 685(w); 600(m,breit); 530(st,breit); 445(w);390(w).

NMR-Daten:

$\delta^1H(CH_2Cl_2/CDCl_3)$: 2.84(s,3H), 1.36(s,9H); $\delta^{13}C(CDCl_3)$: 242.8, 47.6, 27.6, 26.0; $\delta^{27}Al(CDCl_3)$: 94.8 ($h_{1/2}$ = 380 Hz).

Versuche zu Kapitel 7

ALUMINIUMTRICHLORID UND N,N,N',N'-TETRAMETHYLHARNSTOFF (TMH)

Versuch 7.1: Darstellung von $AlCl_3 \cdot TMH$, 7.1

Eine Lösung von 0.61 g (4.58 mmol) $AlCl_3$ in 5 ml Et_2O wurde bei -60 °C unter Rühren mit 0.55 ml (0.53 g; 4.58 mmol) TMH versetzt. Sofort fiel ein farbloser Niederschlag aus, der nach Erwärmen der Lösung auf RT abgefrittet, mit 10 ml Et_2O gewaschen und aus Et_2O umkristallisiert wurde. Die Ausbeute an kristallinem 7.1 betrug nach dem Trocknen im ÖV 0.92 g (81 %). Schmp. 88 - 90 °C.

$C_5H_{12}AlCl_3N_2O$ (249.5)

ber.	C 24.07	H 4.85	Al 10.81	Cl 42.63	N 11.23
gef.	C 22.49	H 5.03	Al 10.69	Cl 41.80	N 10.89

IR-Spektrum: s. Abb. 7.1, S. 81

NMR-Daten (C_6D_6):
δ^1H: 2.32(s); $\delta^{13}C$: 161.4, 39.4; $\delta^{14}N$: -314 ($h_{1/2}$ = 700 Hz);
$\delta^{27}Al$: 91.5 ($h_{1/2}$ = 34 Hz).

Die überstehende, gesättigte Etherlösung (0.1 M) wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht.

NMR-Daten: s. Tab. 7.3

Tab. 7.3: ^{27}Al-NMR-Daten von 7.1 in Et_2O (0.1 M) bei verschiedenen Temperaturen; Lock: C_6D_6; s. Abb. 7.2, S.82

Temperatur (°C)	δ^{27}Al	Linienbreite (Hz)
0	103.1	30
	88.4	67
-10	102.8	85
	88.7	76
	84 sh	-
-20	101.9	110
	87* *	-
-30	101.9	130
	84.7*	-
-40	101.9	270
	88*	-

*breites Signal

Versuch 7.2: NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $AlCl_3$ in TMH

Bei -60 °C wurden unter Rühren 15.0 ml (14.53 g; 125.1 mmol) TMH mit 0.85 g (6.34 mmol) $AlCl_3$ versetzt, wobei 7.1 als farbloser Niederschlag ausfiel. Man ließ die Suspension langsam auf RT erwärmen, frittete 7.1 ab und untersuchte die gesättigte Lösung (0.286 M).

NMR-Daten von 7.1 (C_6D_6):

δ^1H: 2.26; δ^{14}N: -314 ($h_{1/2}$ = 700 Hz); δ^{27}Al: 89.4 ($h_{1/2}$ = 42 Hz).

^{27}Al-NMR-Daten der Lösung von $AlCl_3$ in TMH: s. Tab. 7.4

^{27}Al-NMR-Daten nach Zugabe eines Überschusses an KCl zur 0.286 M Lösung: s. Tab. 7.1, S. 83.

Tab. 7.4: ^{27}Al-NMR-Daten einer Lösung von $AlCl_3$ in TMH in Abhängigkeit von der Konzentration; T = 30 °C; Lock: C_6D_6; s. Abb. 7.3

Konz. (Mol/l)	δ^{27}Al	Linienbreite (Hz)	Integrationsverhältnis
0.286	101.6 61.4	240 710	1: 1.3
0.095	101.5 68*	160 -	1: 1.6
0.041	101.6 67*	140 -	1: 1
0.026	101.6 67	130 -	
0.014	101.7	120	

*breites Signal

Versuch 7.3: Messung der Äquivalentleitfähigkeit

Für die Messung der Äquivalentleitfähigkeit wurden unter Rühren bei -60 °C 0.5 g (3.75 mmol) $AlCl_3$ in 18.0 ml (17.44 g; 150.1 mmol) TMH gelöst. Nach dem Erwärmen auf RT wurde bei 21 °C die elektrische Leitfähigkeit der 0.209 M Lösung bestimmt.

$1/R = 3.4 \cdot 10^{-3}\ \Omega^{-1}$; $\Lambda = 10.5\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$.

GALLIUMTRICHLORID UND N,N,N',N'-TETRAMETHYLHARNSTOFF (TMH)

Versuch 7.4: NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in TMH

Bei 0 °C wurden unter Rühren 0.1 g (0.6 mmol) $GaCl_3$ in 3.0 ml (2.9 g; 25.08 mmol) TMH gelöst. Die 0.2 M Lösung ließ man langsam auf RT kommen und unter-

suchte sie NMR-spektroskopisch. Als Lock diente C_6D_6.

NMR-Daten:

δ^1H: 2.67(s); δ^{13}C: 165.1, 38.3; δ^{14}N: -316 ($h_{1/2}$ = 1000 Hz);
δ^{17}O: 274 ($h_{1/2}$ = 160 Hz); δ^{71}Ga: 261 ($h_{1/2}$ = 61 Hz).

Für die Messung der Äquivalentleitfähigkeit wurde eine ebenfalls 0.2 M Lösung von $GaCl_3$ (0.41 g; 2.36 mmol) in TMH (12.0 ml; 11.62 g; 100.1 mmol) bereitet.

Temp. (^{o} C)	$1/R(\Omega^{-1})$	Λ ($cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$)
0	$1.8\cdot10^{-3}$	6.0
20	$2.3\cdot10^{-3}$	7.7
50	$3.1\cdot10^{-3}$	10.1

ALUMINIUMTRICHLORID UND HEXAMETHYLPHOSPHORSÄURETRIAMID (HMPT)

Versuch 7.5: Umsetzung von $AlCl_3$ mit HMPT

Bei 0 ^{o}C wurden 0.41 g (3.04 mmol) $AlCl_3$ in 18.0 ml (18.54 g; 103.46 mmol) HMPT suspendiert. Man ließ unter Rühren auf RT erwärmen und frittete den farblosen Niederschlag ab. Er wurde nach Waschen mit 10 ml Hexan im ÖV getrocknet.

0.87 g (92 % bzgl. $AlCl_3\cdot$HMPT); Schmp. 63 - 65 ^{o}C.

$C_6H_{18}AlCl_3N_3OP$ (312.5)

ber. C 23.06 H 5.81 Cl 34.03 N 13.45

$C_{12}H_{36}AlCl_3N_6O_2P_2$ (491.75)

ber. C 29.31 H 7.38 Cl 21.63 N 17.09

gef. C 31.24 H 8.20 Cl 29.25 N 18.19

IR-Spektrum: s. Abb. 7.5, S. 88

NMR-Daten ($CDCl_3$):

δ^1H: 2.80 (s), 2.69(s); δ^{13}C: 36.7, ^{3}J(CP) = 4.95 Hz;

δ^{27}Al: 86.4 ($h_{1/2}$ = 365 Hz); δ^{31}P: 25.8 ($h_{1/2}$ = 33 Hz).

Das Filtrat wurde ebenfalls untersucht. Die Molarität der gesättigten Lösung betrug nach Cl^--Titration 0.1 Mol/1.

NMR-Daten ($CDCl_3$):

δ^{27}Al:	89.9	35.3
$h_{1/2}$(Hz)	breit	865
I(%)	7	: 93

GALLIUMTRICHLORID UND HEXAMETHYLPHOSPHORSÄURETRIAMID (HMPT)

Versuch 7.6: NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von $GaCl_3$ in HMPT

Bei 0 °C wurden 0.49 g (2.78 mmol) $GaCl_3$ unter Rühren in 5.0 ml (28.74 mmol) HMPT gelöst. Die 0.557 M, klare Lösung wurde nach dem Erwärmen auf RT NMR-spektroskopisch untersucht. Als Locksubstanz diente C_6D_6.

NMR-Daten:

δ^1H: 2.55(s), 2.44(s) δ^{13}C: 36.6, ^{3}J(CP) = 3.4 Hz; δ^{17}O: 74 ($h_{1/2}$ = 322 Hz);

δ^{31}P: 24.7 ($h_{1/2}$ = 31 Hz).

Die elektrische Leitfähigkeit einer 0.227 M Lösung wurde bestimmt.

T = 25 °C; $1/R = 6.83 \cdot 10^{-4}\ \Omega^{-1}$; $\Lambda = 1.96\ cm^2 mol^{-1} \Omega^{-1}$.

8. ZUSAMMENFASSUNG

In den Alkoholen Ethanol und 1,2-Ethandiol lösen sich Aluminium- und Galliumtrichlorid unter Dissoziation.

Temperatur- und konzentrationsabhängige ^{27}Al-NMR-Messungen der ethanolischen $AlCl_3$-Lösungen zeigen, daß die Dissoziation durch die Gleichungen (8.1) - (8.3) beschrieben wird.

$$AlCl_3 + 4\ EtOH \longrightarrow [AlCl_2(EtOH)_4]^+ + Cl^- \qquad (8.1)$$

$$[AlCl_2(EtOH)_4]^+ + EtOH \rightleftharpoons [AlCl(EtOH)_5]^{2+} + Cl^- \qquad (8.2)$$

$$[AlCl(EtOH)_5]^+ + EtOH \rightleftharpoons [Al(EtOH)_6]^{3+} + Cl^- \qquad (8.3)$$

In verdünnten alkoholischen Lösungen liegt hauptsächlich das Hexasolvat $[Al(EtOH)_6]^{3+}$ vor.

Der mit der Lösung im Gleichgewicht stehende Feststoff hat eine mittlere Zusammensetzung von $AlCl_3 \cdot 4\ EtOH$.

Am Beispiel des Systems Ethanol/$AlCl_3$/Ethanolat wird verdeutlicht, daß neben Konzentration und Temperatur auch der pH-Wert Einfluß auf die in Lösung vorliegenden Spezies zeigt. Die Zugabe von EtO^- zur ethanolischen $AlCl_3$-Lösung führt zusätzlich zu den vorhandenen Ionen $[AlCl_{2-n}(EtOH)_{4+n}]^{(n+1)+}$ zur Ausbildung von $[Al(OEt)_4]^-$ und einem Teilchen mit fünffach koordiniertem Aluminium.

Für Lösungen von $GaCl_3$ in Ethanol und 1,2-Ethandiol wird entgegen Literaturergebnissen nachgewiesen, daß Dissoziation stattfindet. Die ^{71}Ga-NMR-Spektren zeigen, daß die Dissoziation nach (8.4) verläuft, da ein entsprechendes Signal das Vorliegen von $GaCl_4^-$ anzeigt. Das Kation kann aufgrund der großen Linienbreite NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

$$2\ GaCl_3 \xrightarrow{\text{Alkohol}} [GaCl_2(\text{Alkohol})_4]^+ + GaCl_4^- \qquad (8.4)$$

In Lösungen von $AlCl_3$ in Pyrrol liegt als Folge der niedrigeren Dielektrizitätskonstante (DK = 8.13 bei 25 °C) sowohl in Lösung als auch im Feststoff ausschließlich das 1 : 1-Addukt $AlCl_3 \cdot C_4H_5N$ vor.

Wie für $AlCl_3$ gilt auch für $GaCl_3$, daß in der Reihe der Lösungsmittel Diethylether < THF < Monoglyme < Diglyme die Tendenz zur Dissoziation steigt. Da sich die Dielektrizitätskonstanten der Ether nicht drastisch ändern, nehmen die Solvatation der Kationen und der Chelat-Effekt der Polyether einen entscheidenden Einfluß auf das Dissoziationsgeschehen. In Diethylether- und THF-Lösungen liegt $GaCl_3$ als 1 : 1-Addukt $GaCl_3 \cdot$ Ether vor. Mit Monoglyme reagiert $GaCl_3$ zu einem Feststoff ab. Anhand einer Röntgenstrukturanalyse kann gezeigt werden, daß es sich um die ionisch gebaute Verbindung $[GaCl_2(Monoglyme)_2]^+ GaCl_4^-$ handelt. In Diglyme löst sich $GaCl_3$ unter Dissoziation in $GaCl_4^-$ und solvatisiertes $GaCl_2^+$ und/oder $GaCl^{2+}$.
Lösungen von $AlCl_3$ in Diisopropylether zeigen, daß analog zu den Diethylletherlösungen die Koordinationsverbindung $AlCl_3 \cdot O^iPr_2$ in Lösung dominiert. Auch bei dem mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Bodenkörper handelt es sich um das 1 : 1-Addukt. Mit tert.-Butyl-methylether reagiert $AlCl_3$ zu einem festen Produkt, wobei in Lösung, wie die ^{27}Al-NMR-Spektren zeigen, neben vierfach auch fünffach koordiniertes Aluminium vorliegt.
Mit Kronenethern reagiert $AlCl_3$ in Abhängigkeit von der Käfiggröße. Die Umsetzungen mit 12-Krone-4 und 15-Krone-5 führen zur Bildung fester, schwerlöslicher Produkte, die ein Gemisch aus den entsprechenden 1 : 1-Addukten und den dissoziierten Spezies $AlCl_4^-$ und $AlCl_2^+{}_{solv}/AlCl^{2+}{}_{solv}$ darstellen. Die Erhöhung der Zahl der Sauerstoffatome auf sechs in 18-Krone-6 und Dibenzo-18-Krone-6 führt nur zu ionisch gebauten Verbindungen. (Kap. 3)

In Essigsäureestern (Kap. 4) löst sich $AlCl_3$ zu einem erheblichen Teil unter Dissoziation, wobei das System durch die Gleichungen (8.5) - (8.7) beschrieben werden kann.

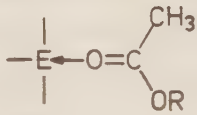
$$Al_2Cl_6 \overset{L}{\rightleftharpoons} 2\ AlCl_3 \cdot L \qquad (8.5)$$

$$2\ AlCl_3 \cdot L \overset{L}{\rightleftharpoons} [AlCl_2L_4]^+ + AlCl_4^- \qquad (8.6)$$

$$3\ [AlCl_2L_4]^+ \overset{L}{\rightleftharpoons} 2\ [AlClL_5]^{2+} + AlCl_4^- \qquad (8.7)$$

L = Essigsäureester

Für Lösungen von $GaCl_3$ in Essigestern läßt sich dagegen keine Dissoziation des 1 : 1-Adduktes $GaCl_3 \cdot L$ nachweisen. Die Anlagerung von $AlCl_3$ und $GaCl_3$ erfolgt jeweils über den Carbonylsauerstoff. In den solvatisierten Spezies liegt also das Strukturelement A vor.



A

E = Al, Ga
R = CH_3, C_2H_5, Ph

Mit Diethylcarbonat (CAD) und Diethylencarbonat (Kap. 5) reagieren $AlCl_3$ und $GaCl_3$ ausschließlich unter Bildung von 1 : 1-Addukten nach (8.8). Hierfür ist die im Vergleich zu den Essigsäureestern niedrigere Dielektrizitätskonstante verantwortlich (Essigsäuremethylester: DK = 6.68 bei 25 °C; CAD: DK = 2.82 bei 20 °C).

$$ECl_3 + (RO)_2C{=}O \longrightarrow ECl_3 \cdot O{=}C(RO)_2 \qquad (8.8)$$

E = Al,Ga

$AlCl_3$ und $GaCl_3$ lösen sich in sterisch wenig anspruchsvollen Ketonen wie Aceton und Ethyl-methylketon unter Dissoziation (Kap. 6). Im Gegensatz

zu den Alkoholen (Kap. 2), die eine vergleichbar hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen, liegt als Anion in Lösung $AlCl_4^-$ bzw. $GaCl_4^-$ neben solvatisierten, kationischen Spezies vor. Erhöht man den sterischen Anspruch des Ketons mit Ersatz einer Methylgruppe des Acetons durch eine iso-Propyl- bzw. tert.-Butylgruppe, so liegt zusätzlich zu den Ionen auch das 1 : 1-Addukt in Lösung vor. Neben dem sterischen Faktor spielt hier auch die niedrigere Dielektrizitätskonstante eine Rolle (tert.-Butyl--methylketon: DK = 12,2 bei 20 °C).

In Lösungen von Tetramethylharnstoff (TMH) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) liegen $AlCl_3$ und $GaCl_3$ dissoziiert vor. Die Dissoziation liefert in TMH das Tetrachloroaluminat- bzw. -gallat-Anion; in dem stark ionisierenden Lösungsmittel HMPT beobachtet man für $AlCl_3$- Chlorid, für $GaCl_3$-Lösungen $GaCl_4^-$ als Anion.
Eine Untersuchung der mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden Feststoffe der Umsetzungen $AlCl_3$/TMH und $AlCl_3$/HMPT zeigt, daß in fester Phase das sauerstoffgebundene 1 : 1-Addukt vorliegt. Für die Verbindung $AlCl_3 \cdot$ TMH kann dies durch eine Röntgenstrukturanalyse zusätzlich eindeutig belegt werden.

Aus den Untersuchungen folgt, daß der Lösungszustand von $AlCl_3$ sowie $GaCl_3$ erheblich durch das Lösungsmittel charakterisiert ist. In Abhängigkeit von Donorstärke, sterischem Anspruch, Chelateffekt und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bilden sich Koordinationsverbindungen bzw. findet Dissoziation statt. Wird das Metallatom sehr gut solvatisiert, so tritt Dissoziation nach Gleichung (8.9) auf, ansonsten nach (8.10).

$$AlCl_3 \xrightarrow{Solv} Al_{Solv}^{3+} + 3\ Cl_{Solv}^{-} \tag{8.9}$$

$$2\ AlCl_3 \xrightarrow{Solv} AlCl_{2_{Solv}}^{2+} + AlCl_4^{-} \tag{8.10}$$

Solv = Lösungsmittel

Hervorzuheben ist, daß sich besonders die ^{27}Al- und ^{71}Ga-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der in Lösung vorliegenden Spezies bzw. der mit der Lösung im Gleichgewicht stehenden festen Produkte eignet.

LITERATURVERZEICHNIS

1) A. F. Hollemann und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, S. 652 ff., 81. - 90. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, 1976.

2) J. W. Akitt in "Annual Reports on NMR Spektroscopy",Vol. 5a, S.465, Hrgb. E. F. Mooney, Academic Press, London, New York, 1972.

3) J. F. Hinton und R. W. Briggs in "NMR and the Periodic Table", S. 279, Hrgb. R. K. Harris und B. E. Mann, Academic Press, London, New York 1978.

4) F. W. Wehrli in "Annual Reports on NMR Spectroscopy",Vol. 9, S. 161, Hrgb. E. F. Mooney, Academic Press, London, New York, 1979.

5) J. J. Delpuech in "NMR of Newly Accessible Nuclei", Vol. 2, S. 153, Academic Press, London, New York, 1983.

6) J. J. Dechter in "Progress in Inorganic Chemistry", Vol. 29, S. 352, Hrgb. S. J. Lippard, J. Wiley & Sons, Interscience Publication, New York, 1982.

7) R. Benn, A. Rufińska, H. Lehmkuhl, E. Janssen und C. Krüger, Angew. Chem. 95, 808 (1983).

8) J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. Maqsudur Rahman, O. Mols, W. H.Ilsley und J. P. Oliver, Organomet. 5 1812 (1986).

9) H. Haraguchi und S. Fujiwara, J. Phys. Chem. 73, 3467 (1969).

10) D. E. O'Reilly, J. Chem. Phys. 32, 1007 (1960).

11) M. Uson-Finkenzeller, W. Bublak, B. Huber, G. Müller und H. Schmidbaur, Z. Naturforsch. 41b, 346 (1986).

12) V. Gutmann in "Chemische Funktionslehre", Springer Verlag, Wien, 1971.

13) I. Wawer und Z. Kęcki, Pol. J. Chem. 55, 219 (1981).

14) J. S. Martin und G. W. Stockton, J. Magn. Res. 12, 218 (1973).

15) H. Grasdalen, J. Magn. Res. 5, 84 (1971).

16) H. Grasdalen, J. Magn. Res. 6, 336 (1972).

17) G. W. Stockton und J. S. Martin, Can. J. Chem. 52, 744 (1974).

18) Yu. A. Buslaev, V. P. Tarasov, S. P. Petrosyants und G.A. Kirakosyan, Koord. Khim. 4, 1346 (1978).

19) J. W. Akitt, R. H. Duncan und Ch. Setchell, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2639 (1983).

20) J. W. Akitt, N. N. Greenwood und A. Storr, J. Chem. Soc. 4410 (1965).

21) H. Schmidbaur, Th. Zafiropoulos, W. Bublak, P. Burkert und F. H. Köhler, Z. Naturforsch. 41a, 315 (1986).

22) Yu. A. Buslaev, V. P. Tarasov, S. P. Petrosyants und G. A. Kirokosyan, Dokl. Akcademii Nauk. SSR, 241, 838 (1978).

23) C. Brevard und P. Granger in "Handbook of High Resolution Multinuclear NMR", J. Wiley & Sons, Intescience Publication, New York, 1981.

24) S. P. Petrosyants, E. R. Tsabel' und Yu. A. Buslaev, Koord. Khim. 11, 330 (1985).

25) S. P. Petrosyants und E. R. Buslaeva, Koord. Khim. 11, 755 (1985).

26) J. W. Akitt und J. Lelievre, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 591 (1985).

27) D. Richardson und T. D. Alger, J. Phys. Chem. 79, 1733 (1975).

28) a) J. Barthel, Angew. Chem. 80, 253 (1968).

b) G. J. Janz und R. P. T. Tomkins in "Nonaqueous Electrolytes Handbook", Vol. 1, Academic Press, New York, London, 1972.

29) J. P. Kintzinger in "NMR - Basic Principles and Progress" Nr. 17, Hrgb. P. Diehl, E. Fluck und R. Kosfeld, Springer Verlag Berlin, 1981.

30) Untersuchungen von Dr. H. Morales, Arbeitskreis Prof. Dr. H. Nöth, München 1985.

31) a) T. Østvold, E. Rytter und G. N. Papatheodoron, Polyhedron 5, 821 (1986).

b) H. Vollmer und M. Becke-Goering, Z. Anorg. Allg. Chem. 382, 281 (1971).

c) I. R. Beattie, T. Gilson und G. A. Ozin, J. Chem. Soc. (A) 1092 (1968).

32) R. G. Kidd und D. R. Truax, Can. Spectrosc. 14, 1 (1969).

33) K. N. Semenenko, E. B. Lokovskii und V. N. Fokin, Russ. J. Inorg. Chem. 18, 1443 (1973).

34) H. Nöth, R. Rurläder und P. Wolfgardt, Z. Naturforsch. 37b, 29 (1982).

35) J. Derouault und M. T. Forel, Inorg. Chem. 16, 3207 (1977).

36) J. Derouault, P. Granger und M. T. Forel, Inorg. Chem. 16, 3214 (1977).

37) A. H. Cowley, M. C. Cushner, R. E. Davis und P. E. Riley, Inorg. Chem. 20, 1179 (1981).

38) V. P. Tarasov, G. A. Kirakosyan, S. B. Randerevich und Yu. A. Buslaev, Koord. Khim. 10, 950 (1984).

39) A. Boardman, R. W. H. Small und I. J. Worrall, Acta Cryst. C39, 433 (1983).

40) A. Boardman, S. E. Jeffs, R. W. H. Small und I. J. Worrall, Inorg. Chim. Acta 87, L27 (1984).

41) F. Wada und T. Matsuda, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, 421 (1980).

42) S. G. Bott, H. Elgamal und J. L. Atwood, J. Am. Chem. Soc. 107, 1796 (1985).

43) J. L. Atwood, R. D. Priester, R. D. Rogers und L. G. Canada, J. Inclus. Phenom. 1, 61 (1983).

44) Yu. M. Kessler, N. M. Alpatova und O. R. Osipov, Russ. Chem. Rev. 33, 126 (1964).

45) J. Lewis, J. R. Miller, R. L. Ridiards und A. Thompson, J. Chem. Soc. 8, 5850 (1965).

46) G. Garto und H. M. Powell, J. Inorg. Nucl. Chem. 4, 48 (1957).

47) R. Restivo und G. J. Dalenik, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 341 (1977).

48) I. Sinclair, R. W. H. Small und I. J. Worrall, Acta Cryst. B37, 1290 (1981).

49) J. C. Beamish, R. W. H. Small und I. J. Worrall, Inorg. Chem. 18, 220 (1978).

50) J. C. Beamish, A. Boardman, R. W. H. Small und I. J. Worral, Polyhedron 4, 983 (1985).

51) R. Hilgenfield und W. Saenger, Topic in Current Chem. 101, 38 (1981).

52) G. A. Olah (Hrgb.), Friedel-Crafts and Related Reactions, J. Wiley & Sons, Interscience Publishers, New York, London, 1963, Coordination Compounds of Aluminium und Gallium Halides, N. N. Greenwood und K. Wade, S. 569 ff..

53) Handbook of Chemistry and Physics, 63rd ed., Ed.: R. C. Weast und M. J. Astle, CRC Press, Inc., Florida, 1984.

54) M. F. Lappert und J. Pyszora, J. Chem. Soc. (A), 1024 (1968).

55) D. G. Brown, R. S. Drago und T.F. Bolles, J. Amer. Chem. Soc. 90, 5706 (1968).

56) J. K. Smith, J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 201 (1970).

57) F. Orsini und G. S. Ricca, Org. Magn. Res. 22, 653 (1984).

58) J. A. Riddick und W. B. Bunger in "Techniques of Chemistry", Vol. II, Organic Solvents; Hrgb.: A. Weissberger, J. Wiley & Sons, Interscience Publication, 1970.

59) J. W. Akitt, R. H. Duncan, I. R. Beattie und P. J. Jones, J. Magn. Res. 34, 435 (1979).

60) F. W. Wehrli und S. Wehrli, J. Magn. Res. 44, 197 (1981).

61) E. Schippert, Adv. Mol. Relaxation Processes 9, 167 (1976).

62) K. Nakamoto in "Infrared Spectra of Inorganic and Coordiation Compounds", J. Wiley & Sons, Inc. New York, London (1963).

63) K. Wade und A. J. Banister in "Comprehensive Inorganic Chemistry", Vol. 1, Hrgb.: J. C. Bailor, jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm und A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon Press (1973).

64) E. W. Post und J. C. Kotz in "International Review of Science: Main Group Elements: Hydrogen and Groups I - III; Inorganic Chemistry,

Series Two, Vol. 1, Hrgb.: M. F. Lappert und H. J. Emeléus, Butterworths University Park Press, 1975.

65) C. Georgoulis, B. Gross, J.-V. Ziegler und Ch. Prevost, C. R. Acad. Sci., Paris, Ser. C260, 1465 (1968).

66) V. C. Pham und V. M. Samoilenko, Ukr. Khim. Zh. 37(7), 642 (1971).

67) F. W. Wehrli und R. Hoerdt, J. Magn. Res. 42, 334 (1981).

68) CdI_2 in $CH_3COC_2H_5$ (3.18 M Lösung): Λ = 44.46 $cm^2mol^{-1}\Omega^{-1}$. P. Walden und E. J. Birr, Z. Phys. Chem. 153, 1 (1931).

69) J. W. Akitt, F. P. Duncan und P. V. Jones, J. Magn. Res. 34, 375 (1979).

70) Lit. 3), S. 285.

71) H. Normant, Angew. Chem. 79, 1029 (1970).

72) J. S. Hartman und G. J. Schrobilgen, Can. J. Chem. 50,713 (1972).

73) V. Gutman in "The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York, London (1978).

74) a) D. Guldini und H. Schneider, J. Magn. Res. 16, 362 (1974).
b) J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. A. Peguy und P. R. Rubini, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 154 (1974).

75) A. Bittner, D. Männig und H. Nöth, Z. Naturforsch. 41b, 587 (1986).

76) In einer analog durchgeführten Reaktion wurde $BCl_3 \cdot TMH$ dargestellt. NMR-Daten($CDCl_3$): $\delta^{11}B$: 7.0 ($h_{1/2}$ = 30 Hz); $\delta^{13}C$: 166.0, 40.9, 39.7; $\delta^{14}N$: -294 ($h_{1/2}$ = 650 Hz). IR-Spektrum (Nujol-Verreibung): ν_{CO}:1640 und ν_{C-O}: 1060 cm^{-1}. Analysendaten (berechnete Werte in Klammern): C 22.66 (25.74); H 4.63 (5.18); N 11.79 (12.01).

77) M. Dalibart, J. Derouault, P. Granger und S. Chapeller, Inorg. Chem. 21, 1040 (1982).

78) D. F. Grant, R. C. G. Killean und J. C. Lawrence, Acta Cryst. B25, 377 (1969).

79) S. Calogero, G. Valle und U. Russe, J. Organomet. Chem. 228, C79 (1982).

80) S. Calogero, G. Valle und U. Russe, Organomet. 3, 1205 (1984).

81) J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. A. Peguy und P. R. Rubini, J. Am. Chem. Soc. 97, 3373 (1975).

82) Yu. M. Glubokov, S. S. Korovin, A. M. Rezuck, M. R. Agevnin und I. P. Romm, Russ. J. Inorg. 20(9), 1396 (1975).

83) Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Band 2, 3. Auflage., S.81 Hrgb.: G. Brauer, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1978.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name:	Astrid Brenda Wietelmann, geb. Bittner
Geburtsdatum:	23. Mai 1958
Geburtsort:	Schongau/ Oberbayern
Eltern:	Dr. Walter Bittner; Oberstudiendirektor Ursula Bittner, geb. Bitter; Lehrerin
Familienstand:	verheiratet

Ausbildung:

Schulausbildung:

1964 - 1967
Grundschule an der Grandlstr. in München (1.-3. Kl.)

1967 - 1968
Grundschule an der Oselstr. in München (4. Kl.)

1968 - 1977
Luisengymnasium in München
Allgemeine Hochschulreife

Studium:

Wintersemester 1977/78 - Sommersemester 1983
Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München

Mai 1980 Vordiplomprüfung
Mai 1982 Hauptdiplomprüfung

Juli 1982 - Juni 1983
Diplomarbeit im Fachbereich Chemie und Pharmazie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München bei Herrn Professor Dr. E.-L. Winnacker
Thema: Humaner Inter-α-Trypsin-Inhibitor (ITI): Isolierung in antienzymatisch einheitlicher Form und Charakterisierung als Inhibitor der Granulozyten-Elastase

Seit September 1983 Promotion bei Herrn Professor Dr. H. Nöth an der Ludwig-Maximilians-Universität

Berufstätigkeit:

Seit Oktober 1983 wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität in München